E. 1446

REVISTA DE CHIMIE

(38)

620

REFERATIVA

R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 7 p. 369 – 432, Bucureşti, iulie, 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 7, iulie 1960

CUPRINS

Pag.

* * * Un eveniment istoric de covîrşitoare însemnătate. 369

T. Martin, Industria de îngrăşăminte de azot în planul de dezvoltare a economiei naţionale în anii 1960—1965 373

C. Popa şi A. Velniceriu, Fungicide organice, înlocuitoare ale sulfatului de cupru 375

C. Drăgulescu, Sarcinile chimiei analitice în cadrul dezvoltării industriei noastre în planul de perspectivă 381

A. Căluşaru, V Craiu şi P. Anghel, Asupra obţinerii electrolitice a titanului metalic 384

N. A Kleimenov şi A. B. Nalbandian, Oxidarea metanului la temperaturi joase. Utilizarea ozonului ca iniţiator 391

T. Volintiru, Comportarea cauciucului sintetic butadienstirenic „rece" şi „moale" în amestecuri de cauciuc destinate fabricării anvelopelor . 401

D. Costian, Sinteza unui cationit chelatic, selectiv pentru metale grele . 408

J. Goldstein şi L. Vătămanu, Obţinerea tiosulfatului de sodiu din deşeurile sulfitice de la fabricarea fenolului 409

LABORATOR

C. Maiorovici şi Z. Cojocaru, Contribuţii la determinarea clorhidratului de papaverină în produse farmaceutice 411

I. Grecu, V. Handelsmann şi E. Curea, Contribuţii la determinarea volumetrică a nichelului, ca atare, sau în prezenţa aluminiului . . 413

C. Gheorghiu şi E. Rădulescu-Grigore, Determinarea molibdenului din molibdenite şi concentrate de molibdenite 415

A. Popescu, Dozarea colorimetrică a P_2O_5 416

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

D Cojereanu, N. Florescu, M. Florescu şi Fl. Goilan, Integrator hidraulic aplicat la procesele de difuziune 417

SCURTE COMUNICĂRI

W. H. Unterman, Dozarea colorimetrică a nistatinei (fungicidinei) . . 419

C. Cristescu şi J. Marcus, Substanţe cu posibilitate de acţiune citostatică. I. Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4,-triazinei 420

M. Popa şi M. Sterescu, Identificarea şi dozarea teofilinei în prezenţa glucozei şi a salicilatului de sodiu prin cromatografie pe hîrtie . . 420

T. Sişman, V. Roşeanu, G. Enache şi V. Popa, Un nou procedeu de obţinere a extractului de drojdie de bere 420

R. Vasiliev, V. Scîntee, Gr. Anastasescu şi J. Fruchter, Dozarea complexometrică a fosforului organic din fitină. I. Contribuţii la studiul fitinatului de bismut 421

M. Sterescu, M. Boteanu şi S. Arizan, Studiul spectral în infraroşu la trei derivaţi din clasa aril-amino-alchiltioeterilor. 421

R. Vasiliev, I. Burnea, A. Cosmin şi M. Mangu, Dozarea nitritometrică directă a unor sulfamide din produse industriale cu indicator intern oranj IV 422

CRONICĂ 422

DOCUMENTARE 425

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 426

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 429

СОДЕРЖАНИЕ

* * *. Событие огромного значения 369
Т. Мартин, Промышленность азотных удобрений в плане развития народного хозяйства в 1960 — 1965 гг 373
К. Попа и А. Вельничериу, Органические фунгициды как заменители сернокислотной меди 375
К. Дрэгулеску, Задачи аналитической химии в рамках развития отечественной промышленности в свете Директив III Съезда РРП 381
А. Кэлушару, В. Краю и П. Ангел, О производстве титана электролитическим способом 384
Н. А. Клейменов и А. Б. Налбандян, Окисление метана при низких температурах. Использование озона в качестве инициатора. 391
Т. Волинтиру, Поведение „холодного" и „мягкого" бутадиенстиренового синтетического каучука в резиновых смесях для производства покрышек 401
Д. Костьян, Синтез одного келатового катионита, селективного для тяжелых металлов . . 408
Ж. Гольдштейн и В. Вэтэману, Получение тиосульфата натрия из сульфитовых отходов производства фенола 409
ЛАБОРАТОРИЯ
К. Майорович и З. Кожокару, К. вопросу определения хлоргидрата папаверина в фармацевтических продуктах 411
И. Греку, В. Хандельсман и Е. Куря, К вопросу объемного определения никеля как такового, или при наличии алюминия 413
К. Георгиу и Е. Рэдулеску-Григоре, Определение молибдена в молибденитах и молибденитовых концентратах 415
А. Попеску, Колориметрическое определение P_2O_5 416
СПРАВОЧНИК МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА
Д. Кожеряну, Н. Флореску, М. Флореску и Ф. Голиан, Применение гидравлического интегратора в диффузионных процессах 417
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
В. Х. Унтерман, Колориметрическое определение нистатина (фунгицидина) 419
К. Кристеску и Ж. Маркус, Вещества обладающие цитостатическим действием. I. Производные серии 3, 5-дигидрокси—1, 2, 4-триазина 420
М. Попа и М. Стереску, Выявление и определение теофиллина при наличии глюкозы в салицилате натрия хроматографией на бумаге 420
Т. Шишман, В. Рошяну, Г. Енаке и В. Попа, Новый способ получения экстракта пивных дрожжей 420
Р. Васильев, В. Скынтейе, Г. Анастасеску и Ж. Фрухтер, Комплексометрическое определение органического фосфора в фитине. I. К вопросу изучения фитината висмута 421
М. Стереску, М. Ботяну и С. Аризан, Спектральное инфракрасное исследование трех производных класса арил—амино—алкин—тиоэфиров 421
Р. Васильев, И. Бурня, А. Козмин и М. Мангу, Непосредственное нитритометрическое определение ряда сульфонамидов в промышленных продуктах индикатором внутренним оранжевым IV 422
ХРОНИКА 422
ДОКУМЕНТАЦИЯ 425
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 426
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 429

MŰSZAKI-KÖNYVTÁR-ORSZÁGOS-MŰSZAKI-KÖNYVTÁR 1883

А. Кэлушару, В. Краю и П. Ангел: **О производстве титана электролитическим способом.**

Исследовано электролитическое осаждение металлического титана из системы расплавленных солей K_2TiF_6 — NaCl. Электролиз проводился в атмосфере весьма чистого аргона. Работа исполнялась при температуре в пределах 720 — 920° С и плотностях тока от 150 до 750 амп/дм². Исследовано влияние природы катода, причем выявлены фазы, образуемые во время электролиза при помощи рентгеновских лучей.

Рентгенографический анализ показал, что получен осадок металлического титана 99,9% чистоты.

Д. К. 669.295.472:546.821
Rev. Chim. II, 7, p. 384

Н. А. Клейменов и А. В. Налбандян: **Окисление метана при низких температурах. Использование озона в качестве инициатора.**

На основе экпериментальных данных обсуждается механизм реакции окисления метана фотохимической сенсибилизацией ртутью и небольшими количествами озона.

Исследуется влияние температуры, концентрации озона и продолжительности контакта. Для проверки предлагаемого механизма исследуется также окисление гидроперекиси метила кислородом с небольшой концентрацей озона.

Авторы пришли к заключению, что независимо от природы инициатора, окисление при низкой температуре парафиновых углеводородов происходит по цепному механизму, а инициирование цепи — в результате образования в первой стадии алкиловых и перекисных радикалов.

Д. К. 547.211:66.094.35:66.095.265
Rev. Chim. II, 7, p. 391

И. Греку, В. Хандельсман и Е. Куря: **К вопросу объемного определения никеля как такового, или при наличии алюминия.**

Метод основан на исходном осаждении алюминия в виде $Al(OH)_3$ при обработке 4% раствором пирамидона в избытке и затем никеля в виде сульфоциан-пирамидоновой соли никеля $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2]$ $(SCN)_2$ представляющей комплексный состав, трудно растворимый определенным избытком раствора NH_4SCN н/10.

После отделения осадка фильтруется известное количество $AgNO_3$ н/10 при наличии железных квасцов в качестве индикатора с фильтратом, содержащим избыток сульфоцианида.

Для применения метода необходимы весьма доступные реагенты. Метод отличается несложностью, быстрым выполнением и дает точные результаты.

Д. К. 546.74:545.24:546.621
Rev. Chim. II, 7, p. 413

К. Георгиу и Е. Рэдулеску-Григоре: **Определение молибдена в молибденатах и молибденитовых концентратах.**

Метод определения молибдена в виде $[M_xS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$, распространяется на определение молибдена в молибденитах и в молибденитовых концентратах.

Преимуществом метода является возможность в проведении макро- и микрогравиметрического определения в кратчайший срок, причем осадок сушится в вакууме. Другое преимущество метода — возможность определения молибдена в присутствии других многочисленных элементов, находящихся в молибденитах: Fe, Al, Zn, Cu, V, W.

Д. К. 546.77:545.83:545.24
Rev. Chim. II, 7, p. 415

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * *, Ein Ereignis von überragender Wichtigkeit	369
T. Martin, Die Industrie der Stickstoffdüngemittel im Entwicklungsplan der Volkswirtschaft für die Jahre 1960—1965	373
C. Popa und A. Veiniceriu, Organische Fungizide als Ersatz für Kupfersulphat	375
C. Dragulescu, Die Aufgaben der analytischen Chemie im Rahmen der industriellen Entwicklung unseres Landes im Perspektivplan	381
A. Căluşaru, V. Craiu und P. Anghel, Die elektrolytische Herstellung von metallischem Titan	384
N. A. Kleimenov und A. B. Nalbandian, Die Methanoxydation bei niedrigen Temperaturen mit Ozon als Initiator	391
T. Volintiru, Das Verhalten des synthetischen „kalten" und „weichen" Butadien-Styrolkautschuks in Kautschukgemischen für die Autoreifenfabrikation	401
D. Costian, Die Synthese eines skeletischen selektiven Kationenaustauschers für schwere Metalle	408
J. Goldstein und L. Vătămanu, Die Gewinnung von Natriumthiosulfat aus den Sulfitrückständen der Phenolerzeugung	409
LABORATORIUM	
C. Maiorovici und Z. Cojocaru, Beiträge zur Bestimmung von Papaverin-Clorhydrat in Arzneimitteln	411
I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea, Beiträge zur volumetrischen Bestimmung von Nickel allein und in Gegenwart von Aluminium	413
C. Gheorghiu und E. Rădulescu-Grigore, Die Bestimmung von Molybdän in Molybdäniten und Molybdänit-Konzentraten	415
A. Popescu, Die kolorimetrische Bestimmung von P_2O_5	416
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN	
D. Cojereanu, N. Florescu, M. Florescu und Fl. Goilan, Hydraulischer Integrator mit Anwendung in Diffusionsprozessen	417
NOTEN	
W. H. Unterman, Die kolorimetrische Bestimmung von Nistatin (Fungicidin)	419
C. Cristescu und J. Marcus, Verbindungen mit möglicher cytostatischer Wirkung I. Derivate der 3,5-Dihydroxi-1,2,4-triazinserie	420
M. Popa und M. Sterescu, Der Nachweis und die Bestimmung von Theophyllin in Gegenwart von Glukose und Natriumsalycilat mit Hilfe der Papierchromatographie	420
T. Sişman, V. Roşeanu, G. Enache und V. Popa, Ein neues Verfahren für die Herstellung von Hefe-Extrakten	420
R. Vasiliev, V. Scînteie, Gr. Anastasescu und J. Fruchter, Die komplexometrische Bestimmung von organischem Phosphor in Phytin. I. Beiträge zum Studium des Wismutphitinats	421
M. Sterescu, M. Boteanu und S. Arizan, Das spektrographische Studium in Infrarot dreier. Derivate der Arvl-aminoalkylthioätherklasse	421
R. Vasiliev, I. Burnea, A. Cosmin und M. Mangu, Die direkte nitritometrische Bestimmung einiger Sulphonamiden in technischen Produkten mit Innenindikator Orange IV	422
CHRONIK	422
DOKUMENTIERUNG	425
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	426
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	429

A. Căluşaru, V. Craiu und P. Anghel: **Die elektrolitische Herstellung von metallischem Titan.**

Es wurde die elektrolytische Herstellung von Titan-Metall aus einer Salzschmelze der Zusammenstellung K_2TiF_6—NaCl untersucht. Die Elektrolyse wurde in einer Atmosphäre hochreinen Argons, bei Temperaturen zwischen 720 und 920°C und Stromdichten von 150—750 A/dm^2 durchgeführt. Es wurde der Einfluss der Kathodenart untersucht und die anfallenden Phasen roentgenographisch bestimmt.

Die Roentgen-Analyse zeigte dass der Titanmetallniederschlag einen Reinheitsgrad von 99,9% aufweist.

D.K. 669.295.472:546.821
Rev. Chim. II, 7, p. 384

N. A. Kleimenov und A. B. Nalbandian: **Die Methanoxydation bei niedrigen Temperaturen mit Ozon als Initiator.**

Es wird der auf Grund von Versuchsangaben vorgeschlagene Mechanismus der Oxydationsreaktion von Methan durch photochemische Aktivierung mit Quecksilber und kleinen Mengen Ozon erläutert.

Es wurde der Einfluss der Temperatur, der Ozonkonzentration und der Kontaktdauer untersucht. Zwecks Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus, wurde auch die Oxydation des Methylhydroperoxyds mit Sauerstoff, der geringe Mengen Ozon enthält, untersucht.

Aus der allgemeinen Schlussfolgerung der Verfasser geht hervor dass, unabhängig von der Art des Initiatoren, die Niedertemperaturoxydation der paraffinischen Kohlenwasserstoffe nach einem Kettenmechanismus und die Einleitung der Kettenreaktion durch die Bildung — in erster Phase — von Alkyl- und Peroxydradikalen erfolgt.

D.K. 547.211.66.094.35:66.095.265
Rev. Chim. II, 7, p. 391

I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea: **Beiträge zur volumetrischen Bestimmung von Nickel allein und in Gegenwart von Aluminium.**

Das Aluminium wird anfänglich als $Al(OH)_3$ mit einem Überschuss von einer 4% Pyramidonlösung, und anschliessend das Nickel als Nickelsulfocyanpyramidon $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2]$ $(SCN)_2$ (eine schwer lösliche Komplexverbindung) mit einem Überschuss von NH_4SCN Lösung $n/10$ gefällt.

Nach der Trennung des Niederschlages wird eine $AgNO_3$-Lösung $n/10$ in Gegenwart des Eisenalauns als Indikator mit dem Filtrat, das den Sulfocyanidüberschuss enthält, titriert.

Die Methode benützt zugängliche Reagenzien und ist durch leichte Durchführbarkeit, Präzision und Schnelligkeit gekennzeichnet.

D.K. 546.74:545.24:546.621
Rev. Chim. II, 7, p. 413

C. Gheorghiu und E. Rădulescu-Grigore: **Die Bestimmung von Molybdän in Molybdäniten und Molybdänit-Konzentraten.**

Die Bestimmungsmethode des Molybdäns als $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_6Cl]$ wird auf die Bestimmung von Molybdän in Molybdäniten und deren Konzentraten angewendet. Die Methode hat den Vorteil dass die Bestimmung mikro- und makrogravimetrisch durchführbar ist und die Analysendauer durch Vakuumtroknung des Niederschlages wesentlich geringer ist. Die Bestimmungsmethode ermöglicht andererseits die Bestimmung des Molybdäns in Gegenwart anderer, in den Molybdäniten enthaltenen Elemente wie Fe, Al, Zn, Cu, V, W.

D.K. 546.77:545.83:545.24
Rev. Chim. II, 7, p. 415

SOMMAIRE

	Pag.
* * *, Un évènement d'une importance surpassante	369
T. Martin, L'industrie des engrais azotés dans le plan de développement de l'économie nationale pour les années 1960—1965	373
C. Popa et A. Velniceriu, Fongicides organiques comme substituents du sulphate de cuivre	375
C. Drăgulescu, La contribution de la chimie analytique au développement de notre industrie, préconisé par le plan de perspective	381
A. Căluşaru, V. Craiu et P. Anghel, L'obtention par électrolyse de la poudre de titane métallique	384
N. A. Kleimenov et A. B. Nalbandian, Oxydation du méthane à basse température. L'utilisation de l'ozone comme initiateur	391
T. Volintiru, Le comportement du caoutchouc synthétique butadiene-styrènique „froid" et „mou" dans les mélanges de caoutchouc destinés à la fabrication des enveloppes	401
D. Costian, La synthèse d'un cationite chélatique sélectif pour les métaux lourds.	408
J. Goldstein et L. Vătămanu, L'obtention du thiosulphate de sodium à partir des déchêts sulfitiques de la fabrication du phénol	409
LABORATOIRE	
C. Maiorovici et Z. Cojocaru, Contributions à la détermination du clorhydrate de papaverine dans les produits pharmaceutiques	411
I. Grecu, V. Handelsmann et E. Curea, Contributions au dosage volumétrique du nickel comme tel, ou en presence de l'aluminium	413
C. Gheorghiu et Rădulescu-Grigore, Le dosage du molybdène dans les molibdenites et dans les concentrés de molibdenites	415
A. Popescu, Le dosage colorimetrique du P_2O_5	416
LE GUIDE DU JEUNE INGENIEUR	
D. Cojereanu, N. Florescu, M. Florescu et Fl. Goilan, Intégrateur hydraulique appliqué au processus de difusion	417
NOTES	
W. H. Unterman, Le dosage colorimétrique de la nistatine (fungicidine)	419
C. Cristescu et J. Marcus, Substances ayant la possibilité d'action cytostatique. I. Dérivés de la série 3,5-dihydroxy-1,2,4-triazine	420
M. Popa et M. Sterescu, L'identification et le dosage de la téophylline par présence de la glucose et du salicylate de sodium, par chromatographie sur papier	420
T. Sişman, V. Roşeanu, G. Enache et V. Popa, Un nouveau procédé d'obtention de l'éxtracte de levure de bière	420
R. Vasiliev, V. Scînteie, Gr. Anastasescu, et J. Fruchter, Le dosage complexométrique du phosphore organique contenu dans la phytine. I. Contributions à l'étude du phytinate de bismuth	421
M. Sterescu, M. Boteanu et S. Arizan, L'étude spectrale en infrarouge de trois dérivés de la classe des aril-amino-alchil-thioethers	421
R. Vasiliev, I. Burnea, A. Cosmin et M. Mangu, Le dosage nitritometrique direct de certaines sulfamides contenues dans les produits industriels, à l'aide de l'indicateur orange interne IV	422
CHRONIQUE	422
DOCUMENTATION	425
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES	426
INDEXES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES	429

A. Căluşaru, V. Craiu et P. Anghel : **L'obtention de la poudre de titane métallique par électrolyse.**

On a expérimenté la méthode pour obtenir un dépôt électrolytique du titane métallique à partir du système de sels fondus : K_2TiF_6—NaCl. L'électrolyse a été effectuée dans une atmosphère d'argon pur à une température de 720—820°C avec des densités de courant allant de 150 jusqu'à 750 A/dm^2. On a étudié l'influence de la nature du cathode au moyen de l'analyse aux rayons X.

L'analyse roentgénographique a démontré que les paramètres réticulaires du dépôt obtenu correspondent à un titane ayant une pureté de 99,9%.

C.D. 669.295.472:546.821
Rev. Chim. II, 7, p. 384

N. A. Kleimenov et A. B. Nalbandian : **Oxydation du méthane à basse température. L'utilisation de l'ozone comme initiateur.**

A partir des données expérimentales, on discute le mécanisme de la réaction d'oxydation du méthane par la sensibilisation photochimique à l'aide du mercure et de petites quantités d'ozone.

On étudie l'influence de la température, de la concentration de l'ozone et de la durée de contacte. Pour vérifier le mécanisme que l'on propose, on étudie aussi l'oxydation du hydroperoxyde de méthyle à l'aide de l'oxygène ayant de faibles concentrations d'ozone.

La conclusion générale qui résulte de cet ouvrage est que, sans dépendre de la nature de l'initiateur, l'oxydation à basse température des hydrocarbures paraffiniques se produit selon un mécanisme en chaîne, l'initiation de la chaîne se réalisant par la formation, pendant un premier stade, des radicaux alchyliques et péroxydiques.

C.D. 547.211:66.094.35:66.095.265
Rev. Chim. II, 7, p. 391

I. Grecu, V. Handelsmann et E. Curea : **Contributions au dosage volumétrique du nickel tel quel ou bien en présence de l'aluminium.**

La méthode est basée sur la précipitation initiale de l'aluminium sous forme de $Al(OH)_3$ soumis à un traitement avec un excès de solution 4% de pyramidon, suivie par la précipitation du nickel sous forme de nickel sulphocian-pyramidon $[Ni(C_{13}H_{17}OH_3)_2]$ $(SCN)_2$ qui représente une combinaison complèxe dificilement soluble, avec un excès déterminé de solution NH_4SCN $n/10$ en présence de l'excès de solution de pyramidon à l'aide de laquelle on a précipité dès le début l'aluminium.

Après la séparation du précipité on titre une quantité connue de $AgNO_3$ $n/10$, en présence de l'alun ferrique comme indicateur, avec le filtrate qui contient l'excès de sulphocianure.

La méthode requiert des réactifs facilement accessibles ; elle est facile à exécuter, exacte et rapide.

C.D. 546 74:545.24:546.621
Rev. Chim. II, 7, p. 413

C. Gheorghiu et E. Rădulescu-Grigore : **Le dosage du molybdène contenu dans les molybdènites et dans les concentrés de molybdènites.**

Dans cet article on présente la méthode de dosage du molybdène sous forme de $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ méthode qui a été modifiée.

L'avantaje de cette méthode consiste dans le fait que le dosage du molybdène peut se faire aussi bien par macro que par microgravimetrie ; la durée d'un dosage est courte étant donné que le sechage du précipité s'effectue au vacuum.

En même temps la méthode présente l'avantage qu'elle permet le dosage du molybdène en présence de nombreux autre éléments contenus dans les molybdènites : Fe, Al, Zn, Cu, V, W.

C.D. 546.77:545.83:545.24
Rev. Chim. II, 7, p. 415

CONTENTS

	Pag.
* * *, An event of exceeding importance	369
T. Martin, The nitrogenfertilizer industry in the development plan of the national economy during the years 1960—1965	375
C. Popa and A. Velniceriu, Organic fungicides as substituents for copper sulphate	375
C. Drăgulescu, The tasks of the analytical chemistry within the industrial development of our country in the perspective plan	381
A. Căluşaru, V. Craiu and P. Anghel, On the electrolytic obtention of titanium metal	388
N. A. Kleimenov and A. B. Nalbandian, The oxidation of methane at low temperatures with ozone as initiating agent	391
T. Volintiru, The behaviour of synthetic butadiene-styrenic „cold" and „soft" rubber in rubber mixtures for the tire manufacture	401
D. Costian, The synthesis of a skeletic selective cation exchanger for heavy metals.	408
J. Goldstein and L. Vătămanu, The obtention of sodium thiosulphate from the sulfitic residues of the phenol manufacture	409
LABORATORY	
C. Maiorovici and Z. Cojocaru, Contributions to the determination of papaverine chlorhydrate in pharmaceutical products	411
I. Grecu, V. Handelsmann and E. Curea, Contributions to the volumetric determination of nickel alone or in the presence of aluminium	415
C. Gheorghiu and E. Rădulescu-Grigore, The determination of molybdene from molybdenites and molybdenite concentrates	415
A. Popescu, The colorimetric determination of P_2O_5	416
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
D. Cojereanu, N. Florescu, M. Florescu and Fl. Goilan, A hydraulic integrator, applied to diffusion processes	417
NOTES	
W. H. Unterman, The colorimetric determination of nistatine (fungicidine)	419
C Cristescu and J. Marcus, Compounds with possible cytostatic action. I. Derivatives from the 3,5-dihydroxi-1,2,4-triazine seria	420
M. Popa and M. Sterescu, The identification and determination of theophylline in the presence of glucose and sodium salicylate by paper chromatography	420
T. Sişman, V. Roşeanu, G. Enache and V. Popa, A new method for the obtention of a yeast extract	420
R. Vasiliev, V. Scinteie, Gr. Anastasescu and J. Fruchter, The complexometric determination of organic phosphorus from phytines. I. Contributions to the study of bismuth phytinate	421
M. Sterescu, M. Boteanu and S. Arizan, The spectrographic study in infrared of three derivatives from aryl-aminoalkylthiother class	421
R. Vasiliev, I. Burnea, A. Cosmin and M. Mangu, The direct nitritometric determination of some sulphonamides from technical products with internal indicator orange IV	422
CHRONICAL	422
DOCUMENTATION	425
ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD	426
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	429

A. Căluşaru, V. Craiu and P. Anghel : **On the electrolytic obtention of titanium metal.**

The authors studied the electrolytic deposition of titanium metal from the fused salt mixture : K_2TiF_6—NaCl. The electrolysis was carried out in an atmosphere of high purity argon, at temperatures varying from 720 to 820°C and current densities of 150—750 A/dm^2. The study involves the influence of the cathode nature, and the identification of the phases which appeared during the electrolysis by X ray analysis.

The roentgenographic analysis pointed out that the purity of the metallic titanium deposit is of 99,9%.

D.C. 669.295.472:546.821
Rev. Chim. II, 7, p. 384

N. A. Kleimenov and A. B. Nalbandian : **The oxidation of methane at low temperatures, with ozone as initiating agent.**

Based on experimental data, the authors discussed the mechanism of the oxidation reaction of methane by photochemical sensibilization with mercury and small amounts of ozone.

They studied the influence of temperature, ozone concentration and time of contact. In view of verifying the proposed mechanism they also studied the oxidation of the methylhydroperoxide with oxygen containing small amounts of ozone. The general conclusion of the experiments showed that, independently of the nature of the initiating agent, the oxidation of paraffinic hydrocarbons at low temperature takes place after a chain mechanism, the initiation of the chain being realised by formation — in the first stage — of alkylic and peroxydic radicals.

D.C. 547.211:66.094.35:66.095.265
Rev. Chim. II, 7, p. 391

I. Grecu, V. Handelsmann and E. Curea : **Contributions to the volumetric determination of nickel alone or in the presence of aluminium.**

The method is based on the initial precipitation of aluminium as $Al(OH)_3$ by treating it with an excess of a solution of pyramidon 4%, followed by the precipitation of nickel as nickel sulfocyan - pyramidon $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$ (a highly insolube complex) with an excess of a solution of NH_4SCN $n/10$.

After the separation of the precipitate, a known amount of $AgNO_3$ $n/10$ is titrated — in the presence of ferric alums as indicator — with the filtrate, which contains the excess of sulfocyanide.

The method uses accessible reagents, is easily operated, precise and rapid.

D.C. 546.74:545.24.546.621
Rev. Chim. II, 7, p. 413

C. Gheorghiu and E. Rădulescu-Grigore : **The determination of molybdene from molybdenites and molybdenite concentrates.**

The authors extend the determination method of molybdene as $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ on molybdenites and their concentrates.

The advantage of the method consists in the possibility of carrying out the determination micro- and macrogravimetrically, the time of determination being reduced by drying the precipitate in vacuum. Also, by this method the molybdene can be determined in the presence of other elements in the molybdenites like Fe, Al, Zn, Cu, V, W.

D.C. 546.77:545.83:545.24
Rev. Chim. II, 7, p. 415

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 7 Iulie 1960

UN EVENIMENT ISTORIC DE COVÎRŞITOARE ÎNSEMNĂTATE

Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, care a reţinut atenţia întregului nostru popor muncitor, constituie un eveniment de însemnătate istorică în viaţa partidului şi a poporului nostru. Congresul al III-lea al P.M.R. a făcut bilanţul activităţii rodnice şi multilaterale desfăşurate de partid, al măreţelor succese obţinute de oamenii muncii în anii care au trecut de la cel de-al II-lea Congres şi a trasat sarcinile pentru desăvîrşirea construcţiei socialiste în ţara noastră.

Raportul C.C. al P.M.R., prezentat la Congres de către tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, *cuprinde o analiză ştiinţifică, marxist-leninistă, a profundelor transformări petrecute în viaţa patriei noastre, prezintă bilanţul marilor succese obţinute de poporul romîn, sub conducerea partidului, înfăţişează noua etapă în dezvoltarea patriei noastre — etapa desăvîrşirii construirii socialismului.*

Aşa cum subliniază raportul, producţia industriei socialiste a sporit în ritm susţinut, s-au construit numeroase întreprinderi, s-au creat noi ramuri industriale, s-a înfăptuit înainte de termen planul de zece ani de electrificare a ţării ; creşte an de an greutatea specifică a industriei în ansamblul economiei naţionale. Cît de mult a crescut puterea economică a patriei noastre se vede din faptul că în anul 1960 se realizează în numai 11 săptămîni întreaga producţie industrială din anul 1938.

Planul de producţie a fost îndeplinit în patru ani în loc de cinci, la o serie de produse principale, cum sînt laminate şi ţevi, motoare electrice, transformatori, instalaţii de foraj, vagoane de marfă, tractoare, îngrăşăminte chimice, geamuri, mobilă etc.

Deosebit de importantă pentru această perioadă este realizarea cu un an mai devreme a sarcinilor industriei constructoare de maşini, a cărei producţie este în anul 1960 de peste două ori mai mare decît în anul 1955 şi de zece ori mai mare decît în anul 1938.

S-a dezvoltat în aceşti ani în ritm susţinut industria chimică. Au fost construite întreprinderi noi dotate cu utilaje moderne. S-a dezvoltat producţia de îngrăşăminte chimice, fire şi fibre sintetice, mase plastice, medicamente. Sînt în construcţie întreprinderi pentru chimizarea produselor petrolifere şi a gazelor. In anul 1960, producţia industriei chimice înregistrează o creştere de peste 2,3 ori faţă de nivelul anului 1955, depăşind de 11 ori nivelul din anul 1938.

In agricultură, sarcina trasată de Congresul al II-lea al partidului, de a asigura preponderenţa sectorului socialist ca suprafaţă şi ca producţie marfă, a fost îndeplinită încă la sfîrşitul anului 1959. Procesul de transformare socialistă a agriculturii — arată raportul — a cuprins aproape întreaga ţărănime, care a urmat cu încredere calea arătată de partid — calea agriculturii socialiste. Cooperativizarea agriculturii este în linii generale înfăptuită.

Rezultatele obţinute în toate ramurile economiei naţionale au determinat sporirea venitului naţional, care în anul 1960 va fi de aproximativ 2,7 ori mai mare decît în anul 1938 şi de 1,4 ori faţă de anul 1955.

Partidul şi guvernul au luat, pe măsura dezvoltării forţelor de producţie, a creşterii productivităţii muncii şi a venitului naţional, măsuri de sporire a veniturilor oamenilor muncii. Salariul real a crescut în 1959 cu 33% faţă de 1955, îndeplinindu-se cu un an mai devreme sarcina trasată de Congresul al II-lea al partidului. In perioada 1956—1960, cheltuielile statului pentru învăţămînt, cultură, ocrotirea sănătăţii, prevederi sociale, asigurări sociale de stat, odihna oamenilor muncii şi alocaţii pentru copii însumează peste 55 miliarde lei. S-a lărgit baza materială a învăţămîntului de toate gradele ; numărul de elevi din şcolile elementare a crescut de la 1 575 000 în anul şcolar 1938—1939, la peste 2 135 000 în 1959—1960, din şcolile medii de cultură generală de la 29 000 la peste 200 000, iar din şcolile pro-

fesionale şi tehnice de la 54 000 la 149 000. În învăţămîntul superior, numărul facultăţilor a crescut de la 33 în anul 1938 la 88 în acest an, iar al studenţilor de la 26 000 la 62 000. Extinderea radiodifuziunii şi radioficării, introducerea televiziunii, creşterea numărului de cinematografe, teatre, biblioteci, cămine culturale şi case de citit, creşterea tirajului cărţilor ajuns la circa 35 milioane exemplare anual, al presei — peste 900 milioane exemplare — toate acestea au adus o mare contribuţie la ridicarea nivelului de cultură al poporului muncitor.

„Economia socialistă — arată tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej — **cuprinde astăzi întreaga industrie, transporturile, comerţul, sistemul financiar şi de credit, iar în agricultură peste patru cincimi din suprafaţa arabilă şi din numărul familiilor ţărăneşti. Astfel, în Republica Populară Romînă a fost creată baza economică a socialismului; aceasta constituie o măreaţă victorie a clasei muncitoare, a ţărănimii, a intelectualităţii.**

Eroica noastră clasă muncitoare s-a dovedit a fi la înălţimea misiunii sale istorice de conducătoare a tuturor oamenilor muncii în lupta pentru construirea societăţii socialiste ; alianţa muncitorească-ţărănească s-a întărit continuu ; statul democrat-popular îşi îndeplineşte cu succes rolul de instrument principal al clasei muncitoare în făurirea noii orînduiri ; poporul romîn, oamenii muncii de toate naţionalităţile muncesc umăr la umăr pentru prosperitatea patriei.

Victoriile obţinute de oamenii muncii în opera de construire a socialismului se datoresc faptului că avem o călăuză sigură — Partidul Muncitoresc Romîn".

Oamenii muncii din patria noastră au primit cu bucurie şi satisfacţie acest glorios bilanţ al victoriilor obţinute într-o perioadă relativ scurtă. Cu mare însufleţire şi profund entuziasm a luat cunoştinţă poporul muncitor de sarcinile planului de dezvoltare a economiei noastre naţionale pe anii 1960—1965 şi de liniile directoare ale programului de dezvoltare a economiei naţionale în perspectivă.

*

Obiectivul principal al planului economic pe anii 1960—1965 este dezvoltarea bazei tehnico-materiale a socialismului, încheierea procesului de făurire a relaţiilor de producţie socialiste în întreaga economie, în vederea desăvîrşirii construcţiei socialismului.

Pentru îndeplinirea acestui obiectiv, sarcinile de bază sînt următoarele :

a) Continuarea în ritm susţinut a industrializării ţării, acordîndu-se prioritate industriei grele cu pivotul ei, industria constructoare de maşini.

b) Încheierea colectivizării agriculturii, dezvoltarea multilaterală şi consolidarea economico-organizatorică a gospodăriilor agricole colective ; mecanizarea şi chimizarea agriculturii ; creşterea considerabilă a producţiei agricole, vegetale şi animale, pentru a se crea în cel mai scurt timp posibil un belşug de produse agro-alimentare.

c) Extinderea mecanizării şi automatizării producţiei, reutilarea întreprinderilor existente şi înzestrarea noilor întreprinderi cu utilaje şi agregate la nivelul realizărilor celor mai noi ale tehnicii ; aplicarea în producţie, în măsură tot mai largă, a proceselor tehnologice moderne.

d) Îmbunătăţirea în continuare a repartizării teritoriale a forţelor de producţie, creşterea potenţialului economic al regiunilor, raioanelor şi oraşelor mai puţin dezvoltate.

e) Creşterea bunăstării materiale şi culturale a oamenilor muncii prin sporirea salariului real, a veniturilor băneşti, îmbunătăţirea continuă a condiţiilor de locuit, dezvoltarea învăţămîntului, culturii şi a măsurilor de ocrotire a sănătăţii şi de prevederi sociale, sporirea continuă a consumului de produse alimentare şi industriale.

În anul 1965, producţia industrială va creşte de aproximativ 2,1 ori faţă de anul 1959. Nivelul de dezvoltare la care va ajunge industria noastră poate fi ilustrat prin faptul că producţia ei din anul 1965 va reprezenta trei pătrimi din producţia totală obţinută în cursul primului cincinal.

Un element caracteristic al industrializării în această perioadă este trecerea la valorificarea superioară a resurselor naturale. Se prevede o creştere deosebită a bazei energetice a ţării prin dezvoltarea extracţiei de cărbuni, a industriei petrolifere, printr-un nou şi puternic avînt al electrificării.

În cadrul planului de şase ani, partidul nostru acordă în continuare o atenţie deosebită industriei siderurgice, condiţie esenţială pentru dezvoltarea tuturor ramurilor economiei. Producţia de fontă urmează să crească în anul 1965 la circa 2 milioane tone ; cea de oţel la 3,3 milioane tone ; a laminatelor la peste 2 milioane tone, producţia de ţevi la peste 500 000 tone. Într-un ritm accelerat se vor dezvolta metalurgia neferoasă, industria constructoare de maşini. Se prevede dublarea producţiei industriei uşoare şi alimentare, lărgirea considerabilă a sortimentelor şi îmbunătăţirea continuă a calităţii produselor de larg consum.

Aşa cum subliniază raportul, **„în cadrul planului de şase ani industria chimică ocupă un loc de prim ordin, urmînd să-şi sporească producţia de 3,3 ori, prin alocarea unor fonduri de investiţii de circa 20 miliarde lei.**

Producția de îngrășăminte va crește în 1965 de aproape zece ori față de 1959, prin mărirea capacităților fabricilor existente, precum și prin construirea a două combinate de îngrășăminte azotoase la Craiova și Tîrgu Mureș, prin punerea în funcțiune a unor capacități importante de îngrășăminte fosfatice în regiunea Suceava și la uzina de la Năvodari. Se va lărgi producția chimicalelor necesare combaterii eficace a dăunătorilor din agricultură.

Pentru dezvoltarea industriei cauciucului sintetic și a altor produse de sinteză, se prevede, în afara marelui complex petrochimic de la Borzești, care va intra treptat în funcțiune cu începere din anul acesta, și pe lîngă lărgirea capacităților de producție în întreprinderile existente, punerea în funcțiune a unui nou complex petrochimic la Ploiești și începerea construcției unei noi fabrici de cauciuc sintetic, înlocuitor al cauciucului natural. Este în curs de construcție o fabrică modernă de anvelope la București, cu o capacitate de un milion anvelope pe an, care, împreună cu capacitățile existente, va acoperi toate nevoile țării și va crea disponibilități pentru export.

Prin terminarea combinatului de la Săvinești și construirea unei fabrici de fibre artificiale la Brăila, se vor lărgi producția și sortimentul firelor și fibrelor chimice, necesare industriei textile, ajungîndu-se în 1965 la 47 000 t, dintre care 13 000 t de tip relon și rolan și circa 34 000 t fibre și fire pe bază de celuloză.

Ținînd seama de utilizarea tot mai largă a maselor plastice și a rășinilor sintetice în industriile constructoare de mașini, lemnului, în construcții, la ambalarea produselor și la fabricarea bunurilor de consum, producția acestor materiale va ajunge în anul 1965 la peste 95 000 t. Va fi dezvoltată producția unui sortiment variat de asemenea produse, printre care policlorura de vinil, polietilena, acetatul de vinil, polistiren și altele.

O mare dezvoltare va cunoaște industria de celuloză și semiceluloză, a cărei producție va crește de peste 4,5 ori, asigurînd integral necesitățile producției de hîrtie, celofibră, viscoză și cord ; producția de hîrtie va crește de aproape trei ori.

Corespunzător necesităților crescînde ale industriei de celuloză și hîrtie se prevede lărgirea bazei de materii prime cu plante anuale și lemn de foioase. Se va tripla capacitatea de producție a fabricii de celuloză pe bază de stuf ce va intra în funcțiune la Brăila ; se va construi încă o fabrică de celuloză și hîrtie pe bază de paie, în afară de cea de la Constanța, care a început recent să producă, precum și o fabrică de celuloză și hîrtie din lemn de foioase. Prin punerea în funcțiune a fabricii de celuloză și hîrtie din lemn de rășinoase de la Suceava, în curs de construcție, și prin realizarea unei capacități de încă 100 000—120 000 t celuloză, se vor putea obține variate sortimente de hîrtie cerute de economia națională".

Programul de dezvoltare a economiei naționale în perspectivă prevede :

„Industria chimică are un rol deosebit în asigurarea economiei naționale cu materii prime și materiale de mare importanță pentru îmbunătățirea calității, lărgirea sortimentelor și ieftinirea produselor industriale și de bunuri de consum. Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin din ce în ce mai mult elementele progresului tehnic și se introduc cu rapiditate în toate ramurile economiei și în viața de fiecare zi. Creșterea rolului chimiei în economie se va reflecta în sporirea ponderii industriei chimice în totalul producției industriale de la peste 7% în 1959, la peste 16% în 1975.

Producția industriei chimice va spori de 13—14 ori ; se vor produce 1,5—2 milioane tone îngrășăminte, calculate în substanță activă, reprezentînd 150—200 kg la hectarul arabil.

Resursele de materii prime pentru industria cauciucului sintetic, a maselor plastice, a fibrelor și firelor sintetice, a celulozei și hîrtiei, ne permit să întrevedem posibilitatea de a realiza în 1975 o producție pe locuitor la nivelul țărilor avansate, acoperind nevoile crescînde ale economiei și ale populației și livrînd pentru export cantități însemnate la produse finite și intermediare valoroase".

Planul de șase ani prevede că pînă în 1965 trebuie să producem anual, în condiții climaterice normale, 14—16 milioane de tone de cereale.

Grija față de om, față de nevoile sale multilaterale și în continuă creștere se află în centrul atenției și preocupării partidului. Puternicul avînt al economiei socialiste va duce la creșterea venitului național, la creșterea volumului mijloacelor destinate fondului de consum al populației. Salariul real va crește în 1965 cu 40—45% față de nivelul din a doua jumătate a anului 1959, veniturile reale ale țărănimii vor spori cu circa 40%, în principal prin mărirea însemnată a producției agricole și prin valorificarea produselor către stat pe calea contractărilor și achizițiilor. Paralel cu aceasta se prevede o creștere de două ori față de 1954—1959 a alocațiilor de stat pentru învățămînt, cultură, ocrotirea sănătății, construcția de locuințe și alte acțiuni social-culturale. Va continua în ritm susținut înfăptuirea vastului program de construcții de locuințe, în șase ani urmînd să se realizeze locuințe noi din fondurile statului cu o suprafață totală de 9 milioane metri pătrați, ceea ce echivalează cu 300 000 de apartamente noi.

„Înfăptuind acest program — arată tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej — patria noastră va deveni în următorii 10—15 ani o țară industrială dezvoltată, cu o agricultură multilaterală și de înaltă productivitate ; bogățiile ei, puse în valoare de oamenii muncii, vor permite trecerea treptată de la principiul repartiției după muncă la repartiția după nevoi, asigurînd întregului popor condiții de viață demne de epoca socialismului victorios și a construcției comunismului".

În cuvîntarea sa de salut, rostită la tribuna Congresului al III-lea al P.M.R., tovarășul N. S. Hrușciov *a subliniat :*

„Planul vostru de perspectivă, cifrele planului de șase ani sînt o simfonie. În cadrul orchestrei socialiste comune luptei pentru construirea socialismului, poporul romîn ia în țara sa o notă atît de înaltă încît ea este la unison cu puternica orchestră simfonică a țărilor socialiste, în lupta lor pentru construirea socialismului, pentru victoria comunismului".

Congresul al III-lea al P.M.R. a caracterizat limpede linia politică promovată în domeniul politicii externe. La temelia acestei politici stau prietenia și alianța indestructibilă cu Uniunea Sovietică și cu popoarele celorlalte țări socialiste, întărirea continuă a unității lagărului socialist, consolidarea mișcării comuniste mondiale sub steagul internaționalismului proletar și apărarea păcii în întreaga lume.

*

Congresul al III-lea al P.M.R. a înarmat oamenii muncii din patria noastră cu un măreț program de luptă și muncă, a cărui înfăptuire constituie cauza sfîntă a întregului popor muncitor.

În Rezoluția Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn se subliniază :

„Pășim într-o etapă nouă de dezvoltare, care deschide poporului nostru perspectiva luminoasă a victoriei depline a socialismului și trecerii treptate la comunism — cauză pentru care au luptat și s-au jertfit cei mai buni fii ai clasei muncitoare și ai întregului popor romîn.

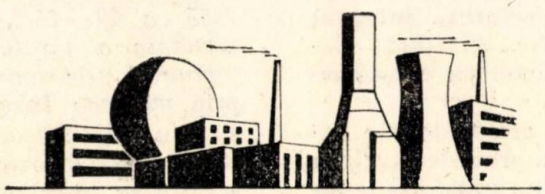
Ferm convins că partidul nostru, strîns unit în jurul Comitetului Central, își va îndeplini cu cinste misiunea de organizator și conducător al întregului popor în opera istorică de desăvîrșire a construirii socialismului în țara noastră, Congresul cheamă toate organizațiile de partid, pe toți membrii și candidații de partid, să înfăptuiască măsurile politice și organizatorice pentru realizarea programului de dezvoltare economică și culturală a țării, de ridicare a bunăstării și prosperității poporului.

Cel de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn își exprimă convingerea că întregul popor, unit sub gloriosul steag al încercatului nostru partid, va porni cu elan patriotic și puteri înzecite la înfăptuirea măreților sarcini stabilite de Congres și va obține noi victorii în construcția socialistă.

Poporul nostru își va aduce astfel contribuția la victoria sistemului mondial socialist în întrecerea pașnică cu capitalismul, la izbînda forțelor păcii.

Trăim o epocă în care ideile socialismului exercită în întreaga lume o atracție tot mai puternică, luminînd popoarelor calea luptei pentru bunăstare, pentru pace, pentru dezvoltarea forțelor materiale și spirituale ale omului.

Congresul adresează muncitorilor, țăranilor, intelectualilor, tuturor oamenilor muncii, chemarea de a consacra întreaga lor putere de muncă, energie creatoare, inițativa, talentul și priceperea lor, pentru deplina victorie a socialismului în patria noastră, pentru triumful cauzei nobile a păcii !"



INDUSTRIA DE ÎNGRĂŞĂMINTE DE AZOT ÎN PLANUL DE DEZVOLTARE A ECONOMIEI NAŢIONALE ÎN ANII 1960-1965

T. Martin

Industria chimică din ţara noastră obţine an de an succese importante, partidul şi guvernul nostru acordînd tot sprijinul dezvoltării sectorului industriei chimice.

În raportul de activitate al C.C. al P.M.R. prezentat la Congresul al II-lea, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej a arătat că ţara noastră are toate condiţiile necesare pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice şi anume :

— materiile prime ;
— cadrele tehnice necesare ;
— resursele energetice ;
— industria constructoare de maşini care este în măsură să realizeze o parte a instalaţiilor şi agregatelor necesare industriei chimice.

În perioada anilor 1955—1960 industria chimică s-a dezvoltat rapid producţia crescînd în anul 1959 de 2,3 ori faţă de anul 1955.

Regimurile trecute nu au arătat nici o importanţă dezvoltării în ţara noastră a unei industrii proprii. Legat de aceasta şi industria de îngrăşăminte cu azot a fost complet neglijată. Datorită acestei atitudini a regimurilor trecute, în momentul naţionalizării întreprinderilor industriale în ţara noastră producţia îngrăşămintelor cu azot era practic inexistentă.

În categoria îngrăşămintelor chimice care se administrează solului se deosebesc următoarele grupe distincte :

— îngrăşăminte simple, care cuprind un singur element nutritiv, azotul, fosforul sau potasiul ;
— îngrăşăminte complexe, care cuprind două sau mai multe elemente nutritive de bază (N.P.K.) sau cu mici adaosuri de microelemente.

Pentru fertilitatea solului o mare însemnătate o au îngrăşămintele cu azot. Azotul din sol este parţial absorbit de plante, iar o altă parte se pierde prin dizolvarea sărurilor de azot în apele solului, care devine din ce în ce mai sărac într-unul dintre elementele chimice cele mai necesare dezvoltării plantelor. În acest mod apare nevoia completării azotului în sol, asigurîndu-se o bună fertilitate şi obţinerea unor recolte cît mai îmbelşugate. Completarea aceasta se face prin introducerea în sol a îngrăşămintelor cu azot.

Cu o jumătate de secol în urmă azotul era redat solului în majoritatea cazurilor prin îngrăşăminte naturale (gunoi şi salpetru de Chile) şi numai într-o mică măsură sub formă de cianamidă de calciu, sulfat de amoniu sau azotat de amoniu. Astăzi însă, aproape 90,7% din consumul mondial de îngrăşăminte este acoperit din îngrăşăminte sintetice şi numai restul din îngrăşăminte naturale.

În ţara noastră, în perioada primului plan cincinal, s-au pus bazele unei industrii proprii de îngrăşăminte cu azot, prin intrarea în funcţiune a fabricii de la Combinatul chimic I. V. Stalin şi a celei de la Combinatul chimic Făgăraş. Pe lîngă faptul că în ultimii ani aceste fabrici au livrat agriculturii însemnate cantităţi de îngrăşăminte, ele au fost adevărate şcoli pentru pregătirea cadrelor care vor deservi marile unităţi industriale pentru fabricarea îngrăşămintelor cu azot.

În perioada anilor 1955—1960 producţia de îngrăşăminte cu azot a crescut treptat prin intrarea în funcţiune de noi capacităţi de producţie în cadrul unităţilor existente, prin completări de utilaje şi printr-o exploatare mai intensivă a instalaţiilor.

În acelaşi timp prin dezvoltarea multilaterală a industriei noastre apar noi surse de îngrăşăminte cu azot, în urma recuperării amoniacului rezultat în unele cicluri de fabricaţie şi anume : amoniacul din gazele de la cocserii, amoniacul rezultat la fabricarea fibrelor sintetice etc.

Producţia de îngrăşăminte cu azot pînă în anul 1960 a crescut în raport cu anul 1953 după cum urmează :

Creşterea în procente	1953	1954	1956	1958	1960
	100	945	1 050	2 550	4 750

Deşi creşterea de producţie a fost esenţială, consumul de îngrăşăminte cu azot la hectar a rămas încă destul de redus. Din această cauză s-au preconizat măsuri menite să ridice considerabil producţia de îngrăşăminte cu azot în perioada 1960—1965.

Astfel Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. prevăd intrarea în funcţiune a unor noi unităţi, în cadrul întreprinderilor existente, prin construirea unor unităţi industriale mari, avînd la bază prelucrarea gazului natural într-o diversitate de produse chimice printre care şi îngrăşămintele cu azot.

Noile unităţi ce vor intra în funcţiune în cei şase ani care urmează, vor avea o capacitate mare de producţie şi vor reuşi să realizeze o reducere simţitoare a preţului de cost al îngrăşămintelor.

O problemă importantă căreia i se va acorda o deosebită atenţie este aceea a calităţii îngrăşămintelor.

Astfel fabricile de azotat de amoniu ce se vor construi şi se vor pune în funcţiune în perioada 1960—1965 vor fi prevăzute cu instalaţii de granulare, datorită cărui fapt se crează posibilitatea ca agricultura să folosească pentru îngrăşămintele cu azot maşinile de împrăştire şi încorporare. Asemenea îngrăşăminte se pot aplica localizat în cuiburi, de-a lungul rîndurilor semănăturilor, ridicîndu-se astfel eficienţa acestora. În această perioadă se va lărgi considerabil sortimentul îngrăşămintelor pe bază de azot, fie sub formă de îngrăşăminte simple solide sau lichide, fie sub formă de îngrăşăminte complexe solide sau lichide, granulate, concentrate sau cu adaosuri de microelemente, insecticide, ierbicide sau stimulatori de creştere.

Astfel la sfîrşitul perioadei, adică în anul 1965, agricultura va folosi din plin ureea sintetică, care este unul dintre îngrăsămintele cu azot cele mai concentrate conţinînd 46% azot.

Dintre îngrăşămintele cu azot lichide vor fi puse la dispoziţia agriculturii amoniacul anhidru şi amoniacul sub formă de soluţie amoniacală. Amoniacul anhidru este cel mai concentrat îngrăşămînt lichid cu azot avînd un conţinut de 82,3% azot.

În regiunea Craiova, altădată considerată o regiune înapoiată şi care a fost ţinută în întuneric de către regimurile trecute, se va construi un mare complex industrial de chimizare a gazului natural. În cadrul acestui complex, prin adaptarea unor soluţii tehnologice noi, se realizează o utilizare raţională a gazului natural obţinîndu-se o gamă variată de produse chimice printre care şi îngrăşăminte cu azot.

Tot în anul 1964 va intra în producţie un mare combinat de îngrăşăminte cu azot în Regiunea Autonomă Maghiară. Acesta va produce uree şi va livra, de asemenea, amoniac anhidru ca îngrăşămînt.

La Combinatul chimic „I. V. Stalin" printr-o mai bună exploatare a resurselor existente se va crea o nouă unitate de îngrăşăminte azotoase, care va furniza agriculturii azotat de amoniu şi uree.

Prin intrarea în funcțiune a acestor mari unități se asigură agriculturii cantități mărite și variate de îngrășăminte.

Dacă luăm ca bază producția globală de îngrășăminte cu azot din anul 1955 exprimată în substanță activă creșterea producției în anii 1960—1965 se prezintă procentual astfel:

Creșterea în procente	1955	1960	1965
	100	535	8 400

În dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu azot s-a luat în considerare, în primul rînd, posibilitatea de dezvoltare la capacități mărite a unităților existente sau în curs de construcție pînă la limita unor capacități de producție optime. De asemenea, s-a prevăzut construirea de combinate noi. Amplasarea acestor unități s-a făcut în funcție de zonele agricole consumatoare.

În vederea obținerii unor produse ieftine s-au avut în vedere toate elementele tehnico-economice care contribuie la aceasta, prevăzîndu-se capacități de producție mari și aplicîndu-se tehnologii moderne cu un grad de mecanizare și automatizare avansat.

Profilele combinatelor s-au integrat cu fabricații înrudite sau complimentare și s-au prevăzut valorificări de deșeuri sau produse secundare etc. De asemenea, la noile unități se va introduce tehnologia cea mai modernă. Astfel la fabricarea amoniacului se va aplica:

— cracarea gazului natural sub presiune;

— compresoare cu pistoane verticale;

— pompe de recirculare de tip centrifugal sau pompe de recirculare verticale, cu piston, în loc de pompe de recirculare orizontale;

— coloane de sinteză cu recuperare de abur.

Aceste modernizări vor duce, în afară de alte avantaje, la o reducere de consum de energie electrică de circa 40% față de consumul prevăzut la procedeul vechi.

În procedeul de conversie la presiune joasă, gazul convertit, după ce iese din instalația de conversie, trebuie comprimat mai întîi la 28 at, în primele trei trepte ale compresorului și apoi trimis la secția de spălare a CO_2 din gaze și la spălarea cu azot lichid a CO; după îndepărtarea acestor gaze, amestecul de H_2 și N_2 necesar sintezei amoniacului pătrunde în etajul IV al compresorului unde, trecînd prin etajele IV, V și VI este comprimat la 326 at, pentru a fi trimis în instalația de sinteză.

Un astfel de compresor cu șase trepte de compresiune și cu un debit de 16 000 m^3/h, este echipat cu un motor de 4 000 kW x 6 000 V. Întregul compresor are o greutate de 370 t, fiind de tip orizontal biax.

În cazul conversiei sub presiune de 20 at a gazului natural compresorul de sinteză preia amestecul de N_2 și H_2 la o presiune de 28 at și-l comprimă la 326 at, cu alte cuvinte dispar treptele I—II—III, care comprimă gazul convertit la 28 at. Din această cauză, consumul de energie electrică scade de la 1 736 kWh/t la 1 125 kWh/t, așa cum s-a arătat.

Compresoarele folosite vor fi de tip vertical, care au gabaritele și greutatea mult mai mici.

Un compresor vertical de 10 000 m^3/h și 326 at presiune finală de refulare cu pistoane opuse are următoarele date de gabarit: lungimea 5 700 mm, lățimea 7 000 mm, puterea motorului 3 100 kW, turația 300 rot/min, și o greutate, fără motor, de 51 t.

Un compresor de aceeași capacitate și presiune finală de refulare, de tip orizontal, are următoarele caracteristici: greutatea, fără electromotor, este de circa 150 t; elecromotorul este de 2 600 kW, lungimea este de 16 000 mm, iar lățimea este 7 350 mm.

Pentru cazul unui compresor vertical de 16 000 m^3/h și 326 at, s-a apreciat că greutatea ar fi de circa 80 t, iar electromotorul de circa 3 880 kW, cu greutatea de circa 20 t. În total această masină cîntărește circa 100 t față de un compresor orizontal de 16 000 m^3/h cu electromotor de 4 000 kW, 370 t greutate, lungimea 16 m și lățimea 9.200 m, ocupînd o suprafață de 147 m^2, față de suprafața de circa 90 m^2 pe care o ocupă un compresor vertical.

Ca preț, un compresor vertical este cu 20% mai ieftin decît un compresor orizontal. Economia apare și la construcția halelor, deoarece spațiul se reduce cu circa 40% la compresor, economia reprezentînd circa 5 000 000 lei.

La alimentarea cu energie electrică consumul de energie se micșorează cu circa 45%, aparînd o economie de circa 20 000 000 lei prin schimbarea transformatorilor de 40 MVA cu transformatori de 30.5 MVA și rețele mai ieftine. În total deci, economia este de circa 19 000 000 lei.

În ceea ce privește sinteza amoniacului, se prevăd coloane tip Fauser, cu recuperare de abur, care produc 900 kg abur/t de amoniac la o cantitate de circa 15 t abur/h recuperat și de circa 12 t abur, ceea ce îmbunătățește consumul de abur din exterior, ușurînd sarcina centralei termoelectrice.

Procesul tehnologic, pe scurt, este următorul:

Conversia gazului natural cu oxigen se face la o presiune de 20 at, adică la presiunea din rețeaua de aducțiune a gazului natural. Conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon se face la aceeași presiune.

După ce gazul convertit a trecut prin convertizorul de CO—CO_2, el trece la secția de spălare CO_2 cu apă și apă amoniacală și mai departe la secția de spălare a CO din gaze cu azot lichid. De aici trece în secția de compresiune unde cu ajutorul compresoarelor este comprimat la 326 at.

Întrucît conversia, spălarea CO_2 din gaze cu apă și apă amoniacală și spălarea cu azot lichid au loc la o presiune de circa 20 at, adică la presiunea cu care metanul este livrat din conducta de aducțiune, rezultă o mare economie de consum de energie electrică la instalația de compresiune față de procedeul de conversie la presiune joasă. În acest fel elementele de tehnică nouă vor contribui la realizarea unor unități industriale complexe economice.

*

Sarcinile măreție care stau în fața industriei îngrășămintelor cu azot în perioada anilor 1960—1965 se vor realiza integral și în timp util. În realizarea acestor obiective industriale ajutorul multilateral, pe care în mod dezinteresat ni-l acordă U.R.S.S., va constitui un factor important; ajutorul acordat a fost întotdeauna de un real folos în îndeplinirea sarcinilor prevăzute în planurile noastre de dezvoltare economică.

Avînd în vedere importanța acestor obiective industriale pentru agricultură și pentru economia națională, oamenii muncii din industria îngrășămintelor cu azot vor depune toate eforturile pentru înfăptuirea în termen și chiar înainte de termen a construcțiilor și punerilor în funcțiune prevăzute în planul de dezvoltare economică pe șase ani.

Se va asigura sporirea producției și lărgirea sortimentelor de antidăunători pentru a satisface în cea mai mare parte necesitățile agriculturii. În anul 1965 se vor produce cel puțin 26 000 t antidăunători, din care 10 000 t insecticide, 15 000 t fungicide și 1 000 t ierbicide.

Din Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960–1965 și pentru programul economic de perspectivă.

FUNGICIDE ORGANICE, ÎNLOCUITOARE ALE SULFATULUI DE CUPRU

Ing. C. Popa și ing. A. Velniceriu

Utilizarea fungicidelor anorganice pe bază de cupru este cunoscută de peste 70 ani.

Primele încercări în această direcție au fost făcute de Morreux în 1845 care a utilizat îngrășăminte cu cupru ($CuSO_4$, NaCl și $CaCO_3$) pentru prevenirea manei cartofului *Phytophtora infestans)*. Aceste experiențe nu au atras atenție în acel timp. Abia în 1885 Millardet și Gayon aveau să publice observațiile lor privind utilizarea unui amestec de sulfat de cupru și lapte de var, pentru prevenirea manei viței de vie *(Plasmopara viticola)*. Acest amestec a primit numele de zeamă bordeleză, nume sub care este cunoscut și utilizat și astăzi.

La numai 3 ani după aceea în 1888, Prillieux introduce preparatele pe bază de cupru în prevenirea manei cartofului.

Foametea catastrofală din Irlanda (1846) provocată de mana cartofului, care a distrus toate culturile respective, a demonstrat necesitatea combaterii bolilor criptogamice.

Mai tîrziu, fungicidele pe bază de cupru au început să fie utilizate și pentru prevenirea rapănului pomilor fructiferi și a manei tomatelor.

Dintre toate combinațiile anorganice, sărurile de cupru au eficacitatea fungicidă cea mai bună.

Cele mai utilizate fungicide pe bază de cupru anorganic sînt: zeama bordeleză [$CuSO_4.4Cu(OH)_2.3Ca(OH)_2$]; zeama de Burgundia [$3Cu(OH)_2\ 2CuCO_3$] și oxiclorura de cupru [$3CuO.CuCl_2.4H_2O$].

În cei peste 70 ani, de cînd viticultura utilizează sulfatul de cupru pentru prevenirea manei, s-au consumat peste 2 milioane tone cupru metalic, cantitate nerecuperabilă.

Cu toate rezultatele bune obținute în zecile de ani, de cînd fungicidele pe bază de cupru sînt utilizate, în ultimii 15 pînă la 20 ani au fost întreprinse cercetări sistematice și intense pentru înlocuirea lor cu fungicide organice. Această tendință a fost provocată și de cererea mereu crescîndă de cupru, în multe ramuri industriale; ori, cuprul folosit ca fungicid este nerecuperabil. De asemenea, țările consumatoare de fungicide pe bază de cupru nu sînt în general producătoare de cupru. De aceea, înlocuirea acestui metal cu fungicide organice are o foarte mare importanță economică. Pe lîngă aceste considerente s-a constatat acumularea cuprului folosit ca fungicid în sol unde cu timpul poate atinge concentrații toxice pentru plante.

★

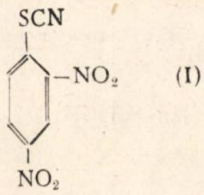
Într-o primă etapă în înlocuirea fungicidelor anorganice pe bază de cupru apar substanțe organice cu conținut variabil de cupru ca: naftenați de cupru, oleat de cupru, fenil-salicilat de cupru etc. [1]. Prin utilizarea acestor produse se urmărea scăderea procentului de cupru conținut în molecula respectivă. Aceste substanțe nu au putut rezolva problema înlocuirii cuprului și ca atare, utilizarea lor este restrînsă.

În continuare, cercetările s-au orientat în direcția eliminării complete a cuprului din substanțele organice. Rezultatele nu au întîrziat să apară și o serie de substanțe organice au intrat în practică.

În cele ce urmează se descriu cele mai importante fungicide organice, înlocuitoare ale sulfatului de cupru și altor compuși anorganici pe bază de cupru.

A. Dinitro-derivați

1) 2,4-dinitro-fenil-tiocianat (Tiodin, Nirit)



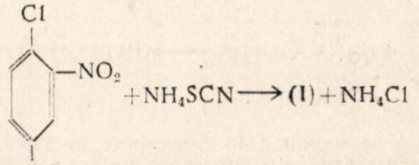
(I)

Una din primele substanțe organice utilizate ca fungicid a fost 2,4-dinitro-fenil-tiocianatul (Stauderman, 1940).

Utilizarea pe scară largă pentru prevenirea rapănului la mere și pere, cît și pentru prevenirea cartofului și tomatelor a început în jurul anului 1950. După cîțiva ani s-a constatat că acest produs, deși are o bună acțiune fungicidă, provoacă uneori, din cauze neprecizate, arsuri frunzelor tratate. Din această cauză, utilizarea lui s-a restrîns în ultimii ani [2].

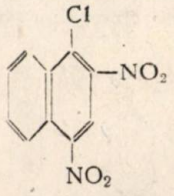
A fost propusă utilizarea dinitro-fenil-tiocianatului în protecția cărților și documentelor împotriva mucegaiului [20].

2,4-dinitro-fenil-tiocianatul se prepară din 2,4-dinitro-clorbenzen și rodanură de amoniu în alcool etilic:



Produsul se prezintă sub formă de cristale galbene cu p.t. = 139 — 140°C, insolubil în apă, puțin solubil în alcool etilic, ușor solubil în benzen, dicloretan și acetonă.

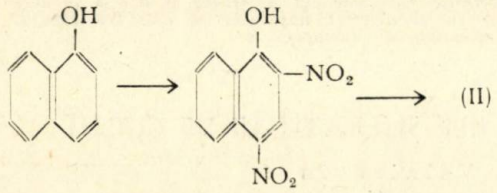
2) 1-clor-2,4-dinitro-naftalină:



(II)

În cadrul experiențelor efectuate în ultimii ani, în condiții de seră și teren, 1-clor-2,4-dinitro-naftalina întrebuințată pentru prevenirea manei cartofului și a rapănului pomilor fructiferi a dat rezultate foarte promițătoare.

1-clor-2,4-dinitro-naftalina se prepară prin dinitrarea în mediu de acid sulfuric a 1-naftolului, urmată de clorurare cu *p*-toluen-sulfoclorură în prezența unei amine terțiare aromatice [22] :

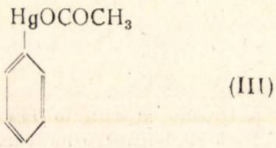


1-clor-2,4-dinitro-naftalina se prezintă sub formă de ace galbene (din benzen) cu p.t. = 146,5°C.

Produsul este insolubil în apă, puțin solubil la rece și ușor solubil la cald în acetonă, benzen și acid acetic. Chiar la cald este puțin solubil în ligroină, eter etilic și alcool etilic. Prin fierbere cu alcalii diluați trece în 2,4-dinitro-naftol.

B. **Derivați organo-metalici**

1) Acetatul de mercur-benzen (Verdasan, Hostaquick)

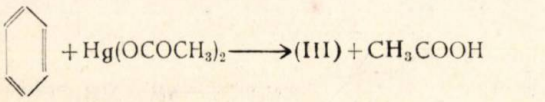


În comparație cu fungicidele pe bază de cupru, fungicidele organo-mercurice prezintă avantajul unei acțiuni mai blînde față de planta tratată [2].

Acetatul de mercur-benzen este foarte eficace în prevenirea rapănului la mere (*Endostigme inaequalis*); în afară de aceasta este una dintre puținele substanțe capabile să combată această boală criptogamică (deci după apariția ei).

O altă utilizare o are ca fungicid în fabricarea celulozei și hîrtiei.

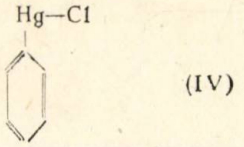
Acetatul de mercur-benzen se obține prin mercurarea benzenului cu acetat mercuric :



Operația se execută sub presiune la 110°C. Se lucrează cu următoarele raporturi molare : $C_6H_6 : HgO : CH_3COOH = 17,5 : 1 : 5$, timpul de reacție fiind de trei ore. Randament = 98,6% (față de HgO) [3].

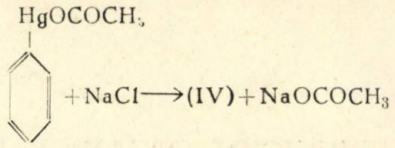
Acetatul de mercur-benzen este o pulbere albă cu p.t. = 149 — 153°C. Este puțin solubil în apă, solubil în acetonă, benzen și alcool etilic. Stabilitatea produsului în condițiile obișnuite este satisfăcătoare.

2) Clorura de mercur-benzen (Merfazin)



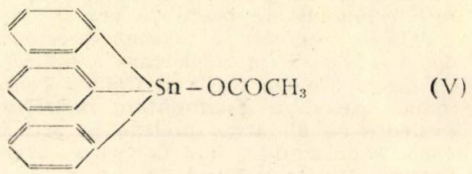
Un alt fungicid organo-mercuric care a dat rezultate foarte promițătoare în prevenirea rapănului merilor este clorura de mercur-benzen.

Produsul se obține prin tratarea acetatului de mercur-benzen cu o soluție saturată de clorură de sodiu [4].



Clorura de mercur-benzen-benzen se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 245 — 248°C, insolubilă în apă.

3) Acetatul de trifenil-staniu (Brestan)



Cercetări recente au arătat că, compușii organostanici conținînd staniu tetravalent au o activitate fungicidă excepțională [5].

Cele mai bune rezultate au fost obținute cu acetatul de trifenil-staniu, care a început să fie aplicat pe suprafețe relativ mari [6].

În concentrații de 0,3% (1,8 kg/ha) este folosit pentru combaterea manei cartofului, precum și a altor boli criptogamice ; fungicidul nu este toxic pentru albine.

Utilizarea acetatului de trifenil-staniu este limitată, deoarece nu poate fi folosit la pomi fructiferi și tomate, din cauza sensibilității acestora.

Experiențele biologice ulterioare vor definitiva domeniile de utilizare ale acestui fungicid.

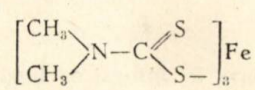
C. **Ditiocarbamații**

În 1934 Tisdale și Williams au arătat că derivații acidului ditiocarbamic au o puternică acțiune fungicidă. Cercetările efectuate în anii următori au permis obținerea unor compuși care au găsit o largă utilizare în agricultură.

Fungicidele din această categorie sînt inofensive pentru mamifere și albine, dar nu și pentru păsări ; astfel găinile care consumă cantități mici din aceste substanțe (dimetil-ditiocarbamat de zinc, de exemplu) produc ouă fără coajă [2].

Numeroase observații au scos în evidență o acțiune de stimulare a vegetației tratată cu fungicide pe bază de ditiocarbamați, manifestată printr-o colorație mai intensă a frunzelor și uneori printr-un spor de recoltă în comparație cu tratamentele efectuate cu fungicide pe bază de cupru [7].

1) Săruri ale acidului ditiocarbamic. Dimetil-ditiocarbamatul feric (Ferbam, Fermate)

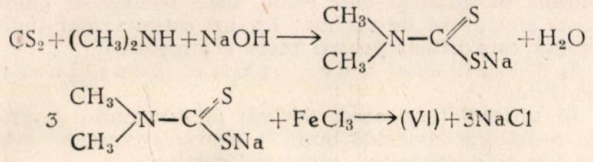


Acest compus a fost unul dintre primele fungicide pe bază de ditiocarbamați, utilizat pe scară largă.

Se folosește în special pentru prevenirea rapănului pomilor fructiferi. Întrebuințarea lui s-a restrîns întrucîtva în ultimul timp în favoarea sării de zinc respective.

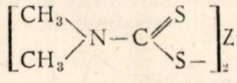
Dimetil-ditiocarbamatul feric se prepară din dimetil-ditiocarbamat de sodiu, care se obține din sulfură

de carbon, dimetil amină și hidroxid de sodiu și o sare ferică :



Produsul este o pulbere neagră, insolubilă în apă (120 p.p.m. la 20°C) care se descompune la temperaturi de peste 180°C și instabilă la acțiunea luminii și umidității. Este solubil în acetonă, cloroform și piridină. Are o acțiune iritantă asupra pielii și mucoaselor.

2) Dimetil-ditiocarbamatul de zinc (Ziram, Pomarsol, Fuklasin, Carbazinc)



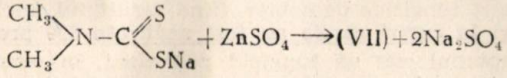
(VII)

Cel mai utilizat fungicid din grupa sărurilor acidului dimetil-ditiocarbamic este sarea de zinc. Ea își găsește astăzi utilizare în prevenirea rapănului pomilor fructiferi și a manei la vița de vie.

În ultimii ani, s-a observat însă că tratamentele efectuate cu acest produs favorizează apariția altei boli, făinaria (*Oidium*). De asemenea, s-a observat și o influență favorabilă asupra înmulțirii acarienilor dăunători, fenomen observat de altfel și la tratamentele efectuate cu dimetil-ditiocarbamat feric și etilen-bisditiocarbamat de zinc. În acest caz se recomandă stropiri alternative cu tiuram sau Glyodin. În cazul stropirilor cu dimetil-ditiocarbamat de zinc, nu se pot aplica concomitent sau ulterior produse pe bază de cupru, deoarece se produc pagube ale culturii [9].

În urma acestor constatări, utilizarea dimetil-ditiocarbamatului de zinc nu s-a mai extins și se face numai de către personal anume instruit [2].

Prepararea dimetil-ditiocarbamatului de zinc este similară cu aceea a sării ferice, folosind o sare de zinc :

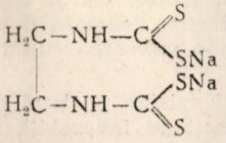


Produsul se prezintă sub forma unei pulberi albe cu p.t. = 240°C, practic insolubilă în apă (0,65% la 25°C) și solubilă în acetonă, cloroform și sulfură de carbon. De asemenea este solubilă în alcalii diluate și acid clorhidric concentrat. Este cel mai stabil dintre ditiocarbamații metalici. Este stabil în condiții obișnuite, dar este descompus de cei mai mulți acizi și de contactul prelungit cu fier sau cupru, care sînt corodate.

2) Săruri ale acidului etilen-bis-ditiocarbamic. În anul 1943 au fost date publicității primele date în legătură cu proprietățile fungicide ale etilen-bis-ditiocarbamatului de sodiu. Cercetările continuate în această direcție au avut ca rezultat descoperirea acțiunii fungicide a sărurilor acidului etilen-bis-ditiocarbamic.

Cele mai utilizate fungicide din această clasă sînt :

1) Etilen-bis-ditiocarbamatul de sodiu (Nabam, Farzate)

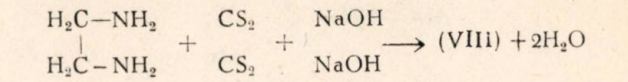


(VIII)

Acest compus se utilizează în special pentru combaterea manei cartofului. Deoarece produsul cristalin are o stabilitate redusă, se comercializează sub formă de soluție apoasă [1].

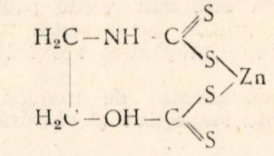
Din cauza solubilității în apă, produsul nu are remanența cerută pentru fungicidele utilizate în agricultură. De aceea sînt mai întrebuințate sărurile de zinc și mangan.

Produsul se obține prin condensarea etilendiaminei cu sulfură de carbon în soluție apoasă de hidroxid de sodiu la 25—30°C.



Produsul pur se prezintă sub formă de cristale incolore solubile în apă.

2) Etilen-bis-ditiocarbamatul de zinc (Carbadin, Zineb, Dithane, Novozir)



(IX)

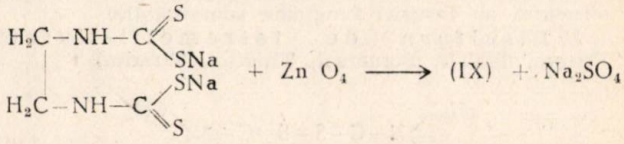
Printre fungicidele pe bază de ditiocarbamați etilen-bis-ditiocarbamatul de zinc ocupă fără îndoială un loc deosebit de important.

Acest fungicid are un domeniu larg de acțiune, fiind folosit astăzi în prevenirea manei la vița de vie [10, 11, 12, 13], manei cartofului [14] și a manei cepei [15]. De asemenea este utilizat în legumicultură și horticultură, mai ales în culturile sensibile la preparate pe bază de cupru. În pomicultură, etilen-bis-ditiocarbamatul de zinc este recomandat la ultimele stropiri pentru prevenirea rapănului ; se obțin fructe intens colorate, fără pete sau arsuri.

După datele unor experiențe efectuate în U.R.S.S., utilizînd o concentrație de 0,5—0,75% în prevenirea rapănului mărului și părului, s-au obținut rezultate egale față de zeama bordeleză. În cadrul acelorași experiențe s-a stabilit că produsul are, în concentrație de 0,2—0,3%, un efect echivalent cu al zemei bordeleze în tratarea putregaiului brun, a ciururii frunzelor și rapănului prunului, a septeriozei și a diferitelor putregaiuri la tomate precum și a pătării frunzelor de sfeclă [13].

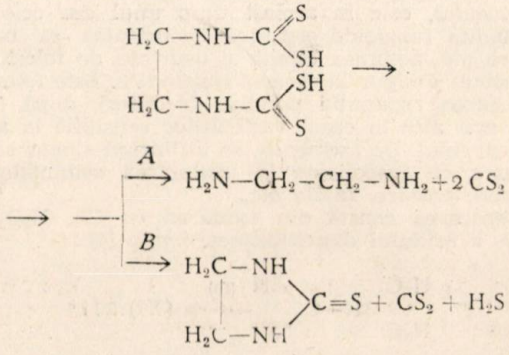
În limitele dozelor recomandate, produsul nu este fitotoxic ; nu este dăunător pentru albine [16], iar toxicitatea față de mamifere este extrem de scăzută (DL_{50} = acut, oral pentru șobolani > 5 200 mg/kg).

Etilen-bis-ditiocarbamatul de zinc se obține din sarea de sodiu (VIII) cu o sare de zinc :



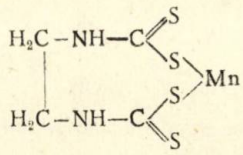
Produsul este o pulbere alb-gălbuie, insolubilă în apă (10 p.p.m.) și solvenți organici ca alcool etilic, benzen și eter.

În mediu acid, se descompune în două feluri [17] :



Prima reacție *(A)* are loc cantitativ în acizi diluați la 100°C, iar a doua reacție *(B)* se produce mai lent la temperaturi mai mari.

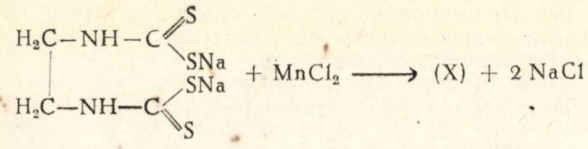
3) Etilen-bis-ditiocarbamatul de mangan (Maneb, Manzate)



(X)

Acest produs asemănător cu etilen-bis-ditiocarbamatul de zinc, în cele mai multe proprietăți fizice și chimice, este utilizat pe o scară mai redusă în prevenirea bolilor criptogamice ale cartofului, tomatelor etc.

Etilen-bis-ditiocarbamatul de mangan se prepară din sarea de sodiu respectivă și clorură de mangan :

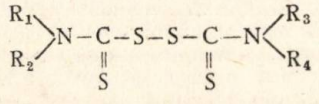


Produsul obținut este o pulbere galben deschisă.

D. Derivați ai tiuramului

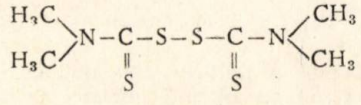
Acești produși diferă din punct de vedere chimic de ditiocarbamații propriu-ziși prin aceea că molecula lor conține două resturi ditiocarbamice legate între ele printr-o legătură sulf-sulf.

Sinteza se bazează pe oxidarea a două molecule de ditiocarbamați substituiți cu formarea unei tiuram disulfure cu următoarea formulă generală :



Experimental s-a demonstrat că produșii cu această structură au însușiri fungicide remarcabile.

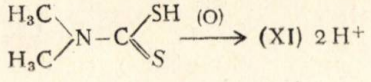
1) Disulfura de tetrametil-tiuram (Tiram, TMTD, Pomarsol, Thiotox, Tiradin)



(XI)

Această substanță care după cum se știe are o largă utilizare ca accelerator pentru vulcanizarea cauciucului, este în același timp unul din cele mai răspîndite fungicide organice. Toxicitatea sa redusă pentru om, acțiunea blîndă și ușurința de folosire au contribuit desigur la această răspîndire. Este folosit în prevenirea rapănului pomilor fructiferi, după înflorire, mai ales în cazul varietăților sensibile la acțiunea cuprului. De asemenea, se utilizează singur sau în amestec cu insecticide la protejarea semințelor de porumb, mazăre, fasole etc.

Prepararea constă din oxidarea cu Cl_2, H_2O_2 sau HNO_2 a acidului dimetilditiocarbamic [4] :



Produsul se prezintă sub formă de cristale gălbui cu p.t. = 155 — 156°C ; este insolubil în apă, puțin solubil în alcii și eter etilic, ușor solubil în cloroform și sulfură de carbon. La un contact mai îndelungat este iritant pentru piele și mucoase.

2) Disulfura de polietilen-tiuram (Polyram)

În ultimul timp acest derivat al tiuramului a arătat o acțiune fungicidă bună în prevenirea manei viței de vie și a rapănului pomilor fructiferi.

În urma rezultatelor bune obținute, utilizarea acestui produs se extinde continuu.

3) Disulfura de dipirolidil — tiuram (Lutyram)

Acest produs apărut recent este eficace în special în prevenirea manei viței de vie. Se observă un ușor efect stimulator al plantelor tratate, fenomen observat și în cazul etilen-bis-ditiocarbamatului de zinc.

Stropirile simultane sau ulterioare cu produse pe bază de cupru nu sînt recomandate.

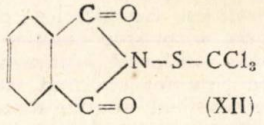
E. *N*-triclormetil tio-derivați

Elementul caracteristic al reprezentanților acestei clase de fungicide este configurația :

$$> N - S - CCl_3$$

Acțiunea fungicidă a acestei configurații a fost descoperită în 1947.

1) *N*-triclormetil-tio-tetrahidroftalimida (Permidin, Captan, Orthocide 50)



(XII)

Această substanță sintetizată în 1947 (Kittleson) este prima din această clasă la care s-au observat însușiri fungicide deosebite, fiind rezultatul unei cercetări în cursul căreia au fost analizate 600 produse.

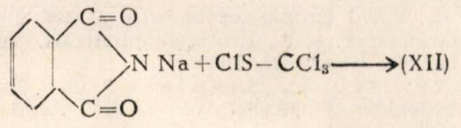
Captanul este un fungicid polivalent, în sensul că este activ în prevenirea a numeroase boli criptogamice : mana viței de vie [8], mana cartofului, rapănul pomilor fructiferi, antracnoze, putregaiuri cenușii. O altă însușire importantă a acestei substanțe este de a ameliora conservarea anumitor fructe care au tendința de a putrezi după recoltare (piersici, cireșe, fragi) ; pentru aceasta stropirile se efectuează cu puțin timp înainte de recoltare.

În tratarea semințelor (porumb) Captanul găsește, de asemenea, utilizare. Acțiunea sa este în general egală cu aceea a sulfatului de cupru, cu deosebire că nu are stabilitatea acestuia. Această lipsă de stabilitate nu împiedică utilizarea produsului în cursul creșterii vegetației, deoarece în această perioadă stabilitatea nu este o condiție necesară. Astfel, în plin soare după 8—10 zile activitatea produsului se reduce cu 50%.

S-a semnalat și o inhibare a microorganismelor indispensabile vinificării, în cursul stropirii viței de vie. Pentru acest motiv, cît și din cauza lipsei de stabilitate care devine necesară după încetarea creșterii, se recomandă aplicarea sulfatului de cupru în ultimele stropiri.

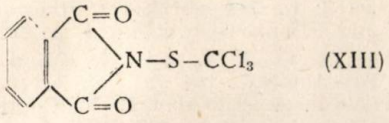
Ca și unele fungicide pe bază de ditiocarbamați, produsul are o acțiune favorabilă asupra vegetației, acțiune manifestată printr-o colorație intensă a frunzelor și fructelor ; în limita dozelor recomandate, nu este fitotoxic și nu este vătămător pentru albine, ceea ce permite tratarea în timpul înfloririi [18].

N-triclormetil-tio-tetrahidroftalimida se obţine prin acţiunea perclormetilmercaptanului asupra sării de sodiu a tetrahidroftalimidei :



Produsul se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. = 172—173°C, practic insolubile în apă, puţin solubile în solvenţi organici. Este stabil la temperatura camerei chiar în prezenţă de umiditate. În soluţii puternic alcaline se descompune. Este compatibil cu majoritatea insecticidelor de sinteză şi cu sulf muiabil.

2) N-triclormetil-tio-ftalimida (Phaltan)



Această substanţă cu formulă asemănătoare Captanului a fost experimentată în ultimii ani cu rezultate excelente în următoarele boli criptogamice : mana viţei de vie, făinarea viţei de vie, *(Oidium)*, mana cartofului etc.

Ca şi în cazul Captanului vegetaţia tratată este mai viguroasă şi cu o coloraţie mai intensă. În urma acestor rezultate, acest fungicid a început să fie utilizat în practică din anul 1959.

F. Antibiotice

În ultimul timp antibioticele au început să fie folosite în agricultură cu rezultate promiţătoare ca fungicide, insecticide, în combaterea unor viroze, în zootehnie etc.

În cadrul experienţelor efectuate în ultimii ani au fost obţinute rezultate bune în combaterea unor boli criptogamice care reclamă folosirea fungicidelor pe bază de cupru.

Astfel, streptomicina [19], griseofulvina şi fungicidina aplicate în soluţii nutritive au arătat un efect pronunţat de protecţie împotriva manei cartofului.

Întrebuinţate în combaterea manei tomatelor, toximicina şi helixina au arătat o bună eficacitate.

G. Diverse

In afară de fungicidele organice enumerate mai sus, o serie de substanţe sintetizate recent se găsesc în prezent în curs de experimentare biologică :

2,3-diclor-1,4-naftochinona (Phygon), (Diclone) a dat bune rezultate în prevenirea manei viţei de vie şi a rapănului merilor [8].

Acetatul-2-heptadecil-2-imidazolinei (Glyodin) este utilizat pentru prevenirea rapănului merilor. Se întrebuinţează uneori în alternanţă cu fungicidele pe bază de ditiocarbamaţi care au o influenţă favorabilă asupra înmulţirii acarienilor ; acetatul-2-heptadecil-2-imidazolinei nu prezintă acest inconvenient.

Acetatul dodecil-guanidinei (Cyprex) a dat rezultate foarte promiţătoare în prevenirea rapănului merilor.

2,4-diclor-6 (*o*-cloranilina) triazina (Dyrene) este experimentată cu rezultate bune în prevenirea manei cartofului [21].

★

Agricultura ţării noastre foloseşte anual mari cantităţi de cupru pentru prevenirea bolilor criptogamice şi în special a manei viţei de vie.

Economisirea parţială sau totală a cuprului utilizat astfel atrage după sine avantaje considerabile. Totuşi, primele preocupări sistematice în legătură cu această problemă nu au apărut decît după instaurarea regimului de democraţie populară în ţara noastră.

Primele eforturi au fost îndreptate în direcţia reducerii consumului de sulfat de cupru. În acest sens ICAR--ul a stabilit o nouă formulă cu adaos de muianţi (Penetrol, Nekal etc.) pentru prepararea zemei bordeleze cu un consum specific de cupru redus [23].

Începînd din anul 1948 în cadrul ICAR-ului a început experimentarea eficacităţii fungicide a unui număr de trei substanţe chimice sintetizate la I.C.E.C.H.I.M. [23] în vederea înlocuirii sulfatului de cupru.

Dintre acestea, primul care a arătat o acţiune promiţătoare a fost dinitrofeniltiocianatul (Tiodin).

După trei ani de experimentare s-a dovedit că activitatea fungicidă a acestei substanţe, foarte bună în primele două stropiri (în prevenirea manei la viţa de vie) scade mai tîrziu din cauza căldurii, şi protecţia plantei nu mai este asigurată. De asemenea, s-au observat şi arsuri ale frunzelor viţei tratate [23].

În urma acestor rezultate a fost începută experimentarea etilen-bis-ditiocarbamatului de zinc (Carbadin).

De la început s-au obţinut rezultate foarte bune în prevenirea manei la viţa de vie [11] ; în concentraţii de 0,3% (1,8 kg/ha) eficacitatea Carbadinului a fost superioară zemei bordeleze. În afară de acţiunea fungicidă remarcabilă a fost observată şi o acţiune stimulatoare, obţinîndu-se o vegetaţie bogată cu o coloraţie intensă. În multe cazuri, producţia de struguri la hectar a fost superioară faţă de parcelele tratate cu zeamă bordeleză, iar calitatea mustului a fost aceeaşi. S-a constatat că ultimele stropiri trebuie efectuate cu zeamă bordeleză, deoarece acţiunea fungicidă a Carbadinului scade în această perioadă [7].

Experimentarea Carbadinului s-a efectuat pe scară mai largă în anul 1959 cu rezultate care au confirmat cercetările biologice anterioare, datorită cărui fapt, produsul a fost omologat pentru producţia industrială de către Comisia Interdepartamentală pentru avizarea produselor insecto-fungicide, ca să fie introdus în practica viticolă. La începutul anului 1960, a început producţia industrială a acestui fungicid, sub formă de pulbere muiabilă, conţinînd 65% etilen-bis-ditiocarbamat de zinc.

Se estimează că prin folosirea Carbadinului, va fi posibilă înlocuirea a 2/3 din sulfatul de cupru utilizat în prezent în viticultură [24].

Rezultate similare au fost obţinute în perioada de experimentare 1950—1957 în U.R.S.S., în urma cărora în 1958 produsul a fost omologat de Comisia Interdepartamentală de pe lîngă Academia Unională de Ştiinţe Agricole „V. I. Lenin" [12]. În anul 1958 în Republica Cehoslovacă a început producţia fungicidului Novozir pe bază de etilen-bis-ditiocarbamat de zinc utilizat în prevenirea manei cartofului.

Prin utilizarea pe scară din ce în ce mai mare a Carbadinului, ţara noastră va putea economisi în fiecare an mari cantităţi de cupru.

Un alt produs experimentat cu rezultate foarte bune este clorura de fenil-mercur (Merfazin) care a dat rezultate foarte bune în prevenirea rapănului merilor. Rezultatele au fost superioare faţă de tratamentele efectuate cu zeamă bordeleză ; produsul nu produce suberificări şi are o acţiune stimulatoare a vegetaţiei [7, 11, 15].

În urma experimentărilor pe scară largă în anul 1950, Merfazinul a fost omologat pentru producţia industrială de către Comisia Interdepartamentală pentru avizarea produselor insecto-fungicide, pentru a fi utilizat în combaterea rapănului merilor. Produsul este o pulbere muiabilă, conţinînd 20% substanţă activă şi se utilizează în concentraţie de 0,08—0,1%. Începînd din acest an, fungicidul Merfazin a început să fie folosit pe scară industrială.

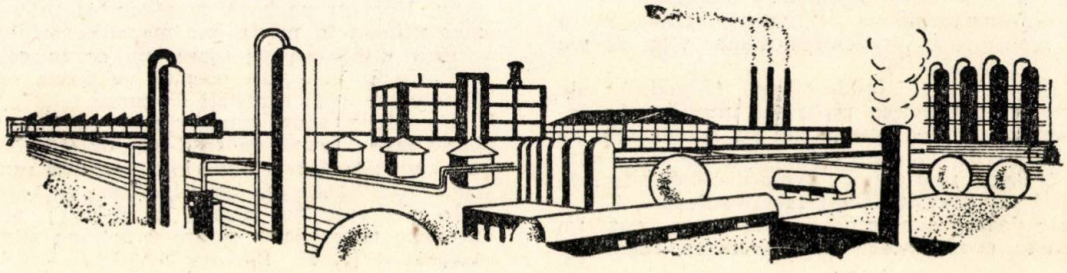
Îmbogăţirea sortimentului de insecto-fungicide, produse de industria noastră chimică, cu fungicidele Carbadin şi Merfazin reprezintă un pas înainte pe calea chimizării agriculturii noastre aflată în plină transformare socialistă.

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare al economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi pentru planul economic de perspectivă prevăd sporirea considerabilă a producţiei de antidăunători ; astfel, în 1965 se vor fabrica cel puţin 15 000 t fungicide, pe lîngă alte substanţe destinate protecţiei plantelor.

Realizarea acestui tonaj impresionant, care cuprinde şi produsele destinate înlocuirii sulfatului de cupru va permite, pe lîngă economisirea unor importante cantităţi de cupru metalic, obţinerea unor cantităţi sporite de produse agricole, de calitate superioară, fapt care va contribui la continua creştere a nivelului de trai al oamenilor muncii din ţara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. Frear D. E. H., Chemistry of the Pesticides, ed. van Nostrand, New-York, 1955.
2. Enghusen H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, nr. 26/2, p. 793, 1957.
3. Tichy V. şi Toman M., Chem. Prumysl, 7, p. 176, 1957.
4. Neniţescu C. D. Tratat elementar de chimie organică, vol. I., ed. IV., Ed. Tehnică, 1956.
5. * * *, Agricultural Chemicals, p. 64, 1958.
6. * * *, Manufacturing Chemists, octombrie, p. 437, 1958.
7. Săvulescu A., ş. a., Comunicările Acad. R.P.R. nr. 3, tom. VIII, p. 313, 1958.
8. Zubov M. F., Vinodelie i Vinogradarstvo, 17, p. 44, 1957.
9. * * *, World Crops, septembrie, p. 396, 1957.
10. Paulian F. ş. a., Protecţia plantelor, Ed. Agro-Silvică, Bucureşti, 1959.
11. Săvulescu T., Săvulescu O.: Tratat de Patologie Vegetală, vol. I, Ed. Acad. R.P.R., 1959.
12. Zubov M. F., Vinodelie i Vinogradarstvo, nr. 7. p. 36, 1958.
13. Zubov M. F., Zascita Rastenii, nr. 5, p. 31, 1958.
14. * * *, Chemische Industrie, martie, p. 2 (anexă), 1956.
15. Rafailă C., Grădina, via şi livada, noiembrie p. 43, 1958.
16. Beran F., şi Neururer J., Pflanzenschutz Berichte, *15*, 1955, C. A. 7373, 1958.
17. Clark D. G., ş. a. Anal. Chem. p. 1842, 1951.
18. Loewel E. L., Zeitschrift fur Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, nr. 5, p. 320, 1956.
19. Müller K. O., ş. a., Nature, *174*, p. 878, 1954.
20. * * *, Pat. U.R.S.S., 104 784 ; C. A. 10 000*d*, 1957.
21. Schuldt P. A. şi Wolf C. N., Contribs. Boyce Thompson, Inst. *18*, p. 377, 1956 ; C. A. 638, 1958.
22. Ferrero P. şi Gillet A., Industrie Chimique Belge, XXXI-ème Congrès Internationale de Chimie Industrielle, Liège, septembrie, p. 715, 1958.
23. Săvulescu A. şi Bontea V., Grădina, via şi livada, septembrie p. 45, 1957.
24. Drimuş R., Rev. Chim ; mai, p. 261, 1959.



SARCINILE CHIMIEI ANALITICE ÎN CADRUL DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI NOASTRE ÎN PLANUL DE PERSPECTIVĂ

Prof. dr. C. Drăgulescu

În tot decursul evului mediu și al renașterii s-au elaborat un însemnat număr de procedee analitice și tehnice de lucru prin care s-au adunat numeroase fapte și observații care însă nu au putut servi drept temei pentru sistematizarea analizei chimice din cauza teoriilor eronate pe care se sprijineau. Abia în secolul al XIX-lea chimia analitică ia o dezvoltare rapidă. Se elaborează metode gravimetrice, metode volumetrice, se fac primele determinări de greutăți atomice. În tot cursul acestui secol se asistă la dezvoltarea chimiei analitice clasice, caracterizată printr-un fel de dezinteres față de teorie în beneficiul tehnicii de lucru. Metodele analitice devin un fel de culegere de rețete. Ele sînt deosebit de riguros elaborate din punct de vedere tehnic, dar constituie numai cazuri particulare.

Începînd cu sfîrșitul secolului al XIX-lea asistăm la începuturile dezvoltării chimiei fizice și încep să se contureze imensele posibilități ale chimiei analitice.

Rolul chimiei fizice în analiză se manifestă prin două aspecte diferite. Legile fizico-chimice dau cheia reacțiilor analitice. Legea acțiunii maselor, produsul de solubilitate, produsul de stabilitate al complecșilor, încărcarea electrică a fazelor disperse, proprietățile electrochimice ale ionilor etc., sînt utilizate curent la tratarea diferitelor probleme de chimie analitică. Grație lor se poate alege reactivul cel mai adecvat pentru identificare și dozare și se pot fixa condițiile optime de lucru.

Totodată iau naștere tehnici și metode noi de experimentare. Se utilizează proprietățile optice, electrice și termice la identificarea și dozarea elementelor. Astfel iau naștere spectrografia de emisie, colorimetria, spectrofotometria și apoi fotometria cu flacără; titrarea conductometrică și potențiometrică este urmată de analiza polarografică, titrarea amperometrică, dead-stop și titrarea coulombmetrică; se elaborează analiza termogravimetrică, titrarea colorimetrică etc. In ultimul timp se răspîndesc tot mai mult metodele cromatografice și se utilizează în chimia analitică pe o scară tot mai largă izotopii radioactivi. Aceste tehnici permit chimiștilor analiști să elaboreze noi metode rapide și de utilitate largă, cer însă de la ei cunoștințe profesionale mult mai vaste și o colaborare strînsă cu specialiștii din domeniul chimiei fizice, al fizicii și electronicii. E adevărat însă că o astfel de metodă, odată pusă la punct, poate fi executată apoi și de tehnicieni cu calificare medie.

Această revoluție a chimiei analitice, începută o dată cu secolul nostru, continuă să se desăvîrșească sub ochii noștri.

Etapa actuală este caracterizată printr-o pătrundere tot mai largă a chimiei analitice în cele mai multe domenii ale activității omenești: în geologie, extracția minereurilor, hidrometalurgie și metalurgie, construcții de mașini, industria chimică, agricultura, industria alimentară etc. Prin urmare chimia analitică este „ochiul" care urmărește, controlează și ajută de la început pînă la sfîrșit toată activitatea în vederea producerii de bunuri. Dar și în celelalte activități ale oamenilor ea are un rol din ce în ce mai mare.

Necesitatea de a executa cît mai rapid analizele atît de importante la urmărirea diverselor faze de fabricație, precum și caracterul fizico-chimic al metodelor analitice, au determinat orientarea chimiei analitice spre automatizare. Începem să ne obișnuim tot mai mult cu titroscoapele automate, care la echivalență închid biureta sau curentul generator de reactiv, cu pH-metrele înregistratoare sau cu spectrograful care dozează automat în oțeluri 16 elemente, completînd totodată și buletinul de analiză.

Toate acestea au contribuit ca știința analizei chimice să aibă un rol tot mai important în economia unei țări și anume cu atît mai mult cu cît țara respectivă este mai dezvoltată din punct de vedere industrial.

Sub conducerea clasei muncitoare, în frunte cu detașamentul său de avangardă — Partidul Muncitoresc Romîn — țara noastră a devenit în anii puterii populare un stat industrial-agrar în plină dezvoltare, înzestrat cu o tehnică înaintată de producție, al cărui nivel se ridică continuu în toate ramurile economiei naționale.

Oamenii muncii din țara noastră, în trecut asupriți și exploatați de către capitaliștii și moșierii autohtoni și de către monopoliștii de peste hotare, au devenit stăpînii țării și ai bogățiilor ei și astăzi ei luptă cu dragoste și avînt pentru construirea noii orînduiri socialiste. Rezultatele acestei lupte sînt tot mai mărețe, tot mai evidente, cifrele de plan devin tot atîtea realități. Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960—1965, perioadă în care trebuie să se termine în linii mari construirea bazei tehnico-materiale a socialismului și să se treacă la etapa desăvîrșirii construcției socialiste prevăd o și mai importantă dezvoltare a industriei noastre în general și a industriei chimice în special, ținîndu-se seama că bo-

găţiile naturale ale R.P.R. se pretează în mod deosebit la prelucrarea lor pe cale chimică. Directivele Congresului al III-lea P.M.R. prevăd o uriaşă dezvoltare a producţiei de îngrăşăminte chimice, de mase plastice şi răşini, fibre şi fire sintetice, de fire şi fibre pe bază de celuloză şi de hîrtie. Se prevede o continuă dezvoltare în domeniul petrochimiei şi al cauciucului sintetic.

Oricît de importante sînt cifrele din Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. realitatea concretă, existenţa şantierelor, munca asiduă a muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor sînt tot atîtea garanţii că sarcinile asumate vor fi îndeplinite, graţie condiţiilor favorabile care s-au creat în ţara noastră, ca urmare a eliberării ei.

În efortul comun care se va depune pentru realizarea planului de dezvoltare economică de şase ani, rolul chimiei analitice ve fi însemnat, fiind un deosebit de important auxiliar în toate ramurile economiei ţării noastre.

În primul rînd, chimia analitică va trebui să ajute la o mai bună cunoaştere a bogăţiilor naturale.

În Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi pentru programul economic de perspectivă se spune :

„In perioada 1960—1965 se prevede un volum de lucrări de cercetări geologice cu 65—67% mai mare decît în cei şase ani anteriori.

Se vor executa lucrări geologice pentru stabilirea de rezerve de minereuri nemetalifere şi roci utile, necesare dezvoltării industriei chimice, industriei materialelor de construcţii, industriei siderurgice etc.".

Prin punerea la punct de metode chimice rapide, de mare productivitate şi ieftine — ne gîndim în primul rînd la metode spectrografice semicantitative, la metode polarografice şi de fotometrie cu flacără — devin posibile lucrări de prospectare de mare anvergură a bogăţiilor noastre naturale, care vor permite stabilirea de noi zone de perspective în regiunile mai puţin cercetate pînă în prezent, şi se transformă perspectivele actuale în rezerve industriale. Punerea la punct a metodelor de analize geochimice, rapide şi ieftine va permite executarea de vaste lucrări geologice care, pătrunzînd cît mai adînc în tainele subsolului ţării noastre, vor face posibilă inventarierea chimică a bogăţiilor naturale şi pregătirea din timp a resurselor de perspectivă ale industriei noastre extractive şi indirect a întregii noastre industrii.

O serie de elemente denumite „rare" au primit în ultimul timp o utilizare largă în tehnică, ca o consecinţă a avîntului deosebit pe care l-a luat tehnica în cele două decenii după ultimul război mondial.

Într-adevăr, în ultimii 10—15 ani o serie din aceste elemente „rare" în urma dezvoltării utilizării energiei nucleare, a tehnicii rachetelor, a progreselor realizate în electronică, au găsit importante aplicaţii industriale şi astăzi ele se fabrică pe o scară tot mai largă. Aşa este cazul în primul rînd cu Ti, Zr, Be, Ta, U şi în al doilea rînd cu Nb, Th, Hf, Ge, In şi o serie de elemente lantanidice.

Punerea în funcţiune a reactorului nuclear de pe lîngă Institutul de fizică atomică, dezvoltarea industriei noastre electrotehnice, necesitatea fabricării în ţară a unor oţeluri speciale greu fuzibile sau anticorosive, necesitatea unor catalizatori speciali în industria chimică etc. pun foarte serios problema exploatării unor zăcăminte de elemente rare, decelarea lor în anumite „deşeuri", provenind de la prelucrarea altor minereuri, precum şi reconsiderarea unor exploatări miniere vechi în lumina utilizării elementelor rare.

Aceste elemente se caracterizează mai degrabă prin faptul că sînt foarte dispersate în scoarţa terestră. Ocurenţa lor în foarte mici şi uneori infime cantităţi în multe minerale sau roci, le justifică mai degrabă denumirea de „elemente disperse" în loc de „elemente rare".

Importanţa lor tehnică mereu crescîndă a impus ca ele să fie urmărite pînă şi în zăcămintele şi minereurile în care se găsesc în concentraţii ce scad şi sub 10^{-3}%, mai ales că în procesele hidrometalurgice şi metalurgice perfecţionate de astăzi elementul dispers poate fi concentrat, extragerea lui devenind prin aceasta economică.

Concentraţiile mici la care trebuie urmărite aceste elemente pun probleme deosebit de grele în faţa chimiei analitice. Se cere ca acestea să le facă faţă prin asigurarea unor metode de lucru deosebit de sensibile şi de o specificitate neobişnuită. Metodele clasice de lucru, în cea mai mare parte a lor, nu mai corespund unor astfel de cerinţe. A fost necesar să se elaboreze şi să se dezvolte noi metode şi tehnici analitice şi să se pună la punct noi aparate şi instrumente.

Se utilizează de pe acum pe scară largă metodele optice : spectrografia de emisie, fotometria cu flacără, colorimetria şi spectrofotometria, precum şi analiza de fluorescenţă. Astfel spectrofotometria a reuşit să rezolve problema deosebit de grea a dozării individuale a lantanidelor în minereuri sau alte materiale.

Una din cele mai dificile probleme ale chimiei analitice este dozarea individuală a celor şase elemente din grupa metalelor platinice. Ajutată de separări relativ simple spectrofotometria a dat o rezolvare elegantă şi acestei probleme.

Analiza polarografică a găsit, de asemenea, o largă aplicaţie în dozarea elementelor disperse. Ea rezolvă de exemplu problema deosebit de dificilă a dozării europiului în prezenţa samariului, care nu reuşeşte prin metoda spectrofotometrică.

Determinarea unor serii de metale disperse se uşurează mult prin utilizarea metodelor de separare prin extracţie cu solvenţi organici sau cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni. Ea dă rezultate deosebit de favorabile la dozarea galiului şi indiului. Metoda de extracţie a azotatului de uraniu cu eter din mediul de acid azotic diluat a devenit metodă standard pentru analiza uraniului.

Utilizarea unor elemente disperse, în special în tehnica energiei nucleare şi la fabricarea semiconductoarelor, cere ca acestea să aibă o puritate deosebită de înaintată. Impurităţi de ordinul $1—10^7$ pot fi stînjenitoare De multe ori impurităţile jenante au proprietăţi fizico-chimice foarte apropiate de ale metalului de bază. Astfel, se ştie că impurităţile de Hf în Zr sînt deosebit de nocive în privinţa condiţiilor ce le impune construcţia reactorilor. Decelarea lor este una dintre problemele cele mai dificile ale chimiei analitice. Pentru acest scop se poate folosi, în anumite cazuri şi după o prealabilă îmbogăţire, analiza spectrală. Cele mai bune rezultate se obţin însă cu ajutorul spectrografului de masă şi al analizei prin activare.

Dezvoltarea considerabilă a industriei noastre în ultimii ani, precum şi perspectivele dezvoltării ei într-un ritm deosebit de intens în următorii şase ani, implică instalaţii moderne de mare productivitate, care să lucreze pe baza tehnicii celei mai înaintate.

În Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi pentru programul economic de perspectivă se precizează :

„O condiţie principală pentru îndeplinirea cu succes a planului economic pe anii 1960—1965 este introducerea tehnicii celei mai noi în toate ramurile economiei naţionale. Se va acorda o deosebită atenţie mecanizării şi automatizării complexe a producţiei, proceselor tehnologice avansate, specializării şi cooperării în industrie, introducerii în producţie a realizărilor ştiinţei şi tehnicii moderne. Se prevede introducerea şi extinderea automatizării complexe în industria siderurgică, energetică, chimică, de prelucrarea ţiţeiului etc., care au procese continue de fabricaţie. Se va asigura treptat producerea în ţară a elementelor de automatizare, în special a celor electronice, folosind în mare măsură semiconductorii ; se va organiza o întreprindere specializată în automatizare, folosind un profil complex de cercetare, proiectare şi montaj".

Prin introducerea automatizării în chimia analitică se urmăreşte rezolvarea mai multor probleme : asigurarea unei cît mai bune reproductibilităţi a analizelor ; mărirea productivităţii în analize ; controlul continuu al proceselor de fabricaţie ; reducerea cît mai mult posibilă a duratei analizelor ; automatizarea cît mai generală a procesului de fabricaţie.

Pentru a asigura o cît mai bună reproductibilitate a analizelor, chimistul analist depune tot efortul ca analizele să se execute în condiţii cît se poate de identice pînă la cele mai mici detalii. El are grijă ca nimic să nu se schimbe la balanţa sa analitică, la aparatele sale, la calitatea hîrtiei de filtru, la lumina de deasupra mesei de titrare etc. El ştie din experienţă că cea mai mică schimbare în modul de lucru se va resimţi în ultimele zecimale ale rezultatelor sale şi aceasta se poate uşor sezisa de către calculul statistic. La anumite analize acest lucru se face deosebit de simţit.

De aceea, s-a căutat să se automatizeze o serie de operaţii analitice, în vederea asigurării unui anumit regim de lucru. Astfel au apărut aparatele automate de analize elementare micro şi semi-micro, care asigură combustia într-un ritm perfect reproductibil. Aparate asemănătoare s-au construit pentru dozarea sulfului în fonte sau minereuri. Tot aici putem aminti sistemul de încălzire utilizat în termogravimetrie sau dispozitivul care reglează timpul de expunere în analizele spectrale.

Aceste dispozitive automate, oricît de ingenioase ar fi ele, nu pot rezolva problemele noi ale chimiei analitice. Abandonînd metodele clasice, s-au căutat proprietăţi fizice ale materiei, care să permită instituirea unor metode principial noi, care să permită o automatizare din ce în ce mai deplină a analizei.

Afară de cazuri deosebite, cînd o dozare poate fi efectuată fără vre-o separare prealabilă, în general în fiecare analiză deosebim două faze distincte : separarea şi dozarea.

Lumina emisă de atomii excitaţi, descompusă printr-o prismă sau reţea optică într-un spectru, prezintă o deosebit de bună metodă de „separare". Imaginile obţinute pe placa fotografică trebuie supuse unei a doua operaţii, pentru determinarea concentraţiei. În cromatografie, fie că ea se face pe hîrtie sau pe coloană, în fază lichidă sau fază gazoasă, diferiţii componenţi ai probei sînt separaţi pe baza capacităţii lor diferite de adsorbţie. Diferitele porţiuni sînt apoi supuse operaţiei de dozare.

Odată separarea efectuată, urmează faza a doua, dozarea, care în multe cazuri se face, de asemenea, automat. De multe ori ambele operaţii se fac concomitent. Astfel în cazul analizei spectrale se măsoară foto-curentul emis de fotomultiplicatorul electronic, aşezat în spatele unei fante care coincide cu linia spectrală ce interesează. Utilizînd mai multe fotomultiplicatoare se pot analiza tot atîtea elemente.

Ar putea fi citate şi alte exemple de aparate automate, care toate au drept scop mărirea productivităţii şi a reproductibilităţii analizelor.

Multe aparate au ca scop reducerea cît mai mult posibilă a duratei analizelor, deziderat impus tot mai mult de industrie. Acest deziderat este principial diferit de dezideratul măririi productivităţii, deşi ambele pot fi rezolvate concomitent.

Luînd ca exemplu tot analiza spectrală, în literatură se semnalează aparate care dau răspun-

sul analitic pentru 39 elemente în 5 secunde. Aceste analize automate rapide pun sub un aspect nou problema recoltării probelor şi a difuzării rezultatelor. În multe uzine eşantioanele sînt trimise pneumatic la laborator, iar cadranele spectrografului automat sînt televizate secţiilor interesate.

Industria cere reducerea la minimum a duratei analizelor în vederea reglării procesului de fabricaţie, dacă se poate pînă la extrem, pînă la răspunsul instantaneu.

În multe cazuri problema a putut fi rezolvată. Aşa au luat naştere pH-metrele înregistratoare, aparatele înregistratoare pentru dozarea oxigenului în ape etc.

Trebuie însă subliniată evoluţia importantă ce s-a făcut de la simplele aparate care reproduc fără modificare un ciclu de manipulări sau mişcări, diferite, dar totdeauna fixate dinainte, pînă la aparatele moderne care efectuează automat mai multe operaţii chimice distincte, evoluţia de la faza „automatizare" la faza de „automatism".

Acest automatism, această autoreglare, poate să se refere atît la operaţii simple, de exemplu, în cazul unui pH-metru înregistrator, la efectuarea automată a compensării de temperatură, cît şi la stadiul cel mai înalt al automatismului, cînd semnalul analitic este utilizat la reglarea automată a tuturor parametrilor tehnologici care asigură funcţionarea instalaţiilor şi desfăşurarea normală a operaţiilor de producţie.

Trebuie observat că chimistul analist, care este menit să lucreze creator cu aceste aparate automate, pe lîngă cunoştinţele profesionale deosebit de serioase, trebuie să aibă vaste cunoştinţe şi din alte domenii ale ştiinţei şi tehnicii. Titlul de „inginer analist" i-ar fi deosebit de potrivit.

Iată cîteva din problemele pe care le va pune în faţa chimiei analitice, în viitorii şase ani, industria noastră în plină dezvoltare. Chimiştii analişti din ţara noastră sînt chemaţi să contribuie cu toate cunoştinţele lor profesionale, tot entuziasmul lor creator la înfăptuirea cu succes a prevederilor planului de dezvoltare economică pe şase ani, etapă hotărîtoare în opera de desăvîrşire a construcţiei socialiste în Republica Populară Romînă.

ASUPRA OBŢINERII ELECTROLITICE A TITANULUI METALIC

Ing. A. Căluşaru, ing. Viorica Craiu şi ing. Paula Anghel
Candidat în Ştiinţe tehnice

Titanul este unul dintre metalele care au contribuit cel mai mult la progresul tehnicii actuale. Dezvoltarea utilizării titanului ca metal industrial de bază este fără precedent în industria metalurgică. Astfel, de la două tone produse în 1947 s-a estimat pentru 1960 o producţie de 200 000 tone [1]. Această creştere nu poate fi comparată din punct de vedere al dezvoltării tehnologice cu a nici unui alt metal şi se datoreşte proprietăţilor deosebite ale titanului metalic : titanul şi aliajele sale au o greutate specifică mică şi o rezistenţă mare chiar la temperaturi ridicate ; în acelaşi timp posedă o rezistenţă accentuată la coroziunea apei de mare şi a atmosferei marine. Aceste proprietăţi fac din titan şi aliajele sale materialele cele mai indicate pentru construcţia avioanelor şi în general a vehiculelor.

Procedeul industrial principal pentru obţinerea titanului metalic este procedeul magneziotermic, cunoscut sub numele de procedeul Kroll. În ultimii ani se remarcă o tendinţă accentuată de substituire a metodei magneziotermice prin metode electrochimice, care pot să dea un produs de calitate bună la un preţ de cîteva ori mai redus [2].

Pentru obţinerea titanului metalic prin electroliză s-au cercetat cele trei posibilităţi principale : electroliza mediilor apoase, neapoase şi a topiturilor. Aplicaţii industriale au căpătat numai procedeele bazate pe electroliza topiturilor în atmosferă inertă.

Ca furnizori de ioni de titan în electrolitul topit s-au folosit oxizii, halogenurile şi titanaţii.

Electroliza topită a oxizilor. La acest procedeu se referă primele încercări de obţinere a titanului metalic prin electroliză. Astfel, încă din anul 1903 Borchers şi Huppertz au propus prepararea titanului metalic prin electroliza TiO_2 dizolvat în halogenuri topite. Totuşi, primele încercări importante în electroliza topită a compuşilor de titan au fost efectuate abia în anul 1940 de Skliarenko şi Lipkes [3], care, reluînd cercetările referitoare la electroliza monoxidului şi bioxidului de titan, au obţinut un produs cu un conţinut scăzut în titan (76%).

Ulterior, procedeul folosind electroliza TiO din halogenuri topite a fost reluat şi perfecţionat de Sibert, McKenna, Steinberg şi Wainer. Aceştia au obţinut un produs cu un conţinut de 96—99% titan, restul fiind în special oxigen şi carbon.

După cercetările lui Skliarenko şi Lipkes [3] s-au publicat o serie de cercetări referitoare la electroliza TiO_2. Astfel,

Biroul Minelor din S.U.A. a relatat insuccesul obținerii titanului utilizînd TiO_2 într-un amestec de $CaCl_2$, NaCl și KCl. Tot asupra acestui subiect Hill a obținut un patent după care electroliza TiO_2 în topitură foloseau o atmosferă inertă. Ca topituri, el a propus fosfați, borați și fluoruri ale metalelor alcaline, luate separat sau în amestec, în care concentrația TiO_2 a fost de 5—10%. Un procedeu care pare să prezinte un interes deosebit este acela cunoscut sub numele de procedeul Karleil, dar amănunte asupra acestei metode nu sînt publicate.

Un procedeu de obținere a titanului prin electroliza sistemelor pe bază de TiO_2 a fost descris de Hatschek [2]. Consumul de energie electrică în acest procedeu este de 27—29 kWh/kg titan. Costul titanului obținut prin această metodă a fost apreciat la 10,16 ruble/kg ; autorul subliniază că în acest cost, consumul de energie electrică joacă un rol neînsemnat. Electroliza TiO_2 în K_2SiF_6 topit a fost cercetată de Dodero; întrebuințînd un electrolit care conținea 1 mol TiO_2 la 10 moli K_2SiF_6 el a obținut compuși de tipul $TiSi_2$ și Ti_2O_3.

Diversele procedee de electroliză a oxizilor de titan sînt analoge. Un produs pur se poate obține numai prin utilizarea atmosferei inerte ; totuși, titanul astfel obținut nu a corespuns ca puritate necesităților industriale.

Electroliza topită a halogenurilor de titan. Literatura existentă asupra electrolizei halogenurilor de titan se referă aproape exclusiv la cloruri și fluoruri [5]. Cea mai veche lucrare asupra obținerii titanului prin electroliza halogenurilor aparține lui Kratky și Bruchner, care însă în prezent are numai o importanță istorică. Fischer și Dorsch au obținut aliaje de titan prin electroliza halogenurilor de titan în topituri ale halogenurilor alcaline și alcalino-teroase. Aliajul conținea final 45% titan.

Skliarenko și Lipkes [3] au cercetat electroliza sistemelor pe bază de $TiCl_3$ și TiF_3.

Depunerea titanului din topitura de $TiCl_3$—KCl—LiCl la 550°C în atmosferă de hidrogen a fost realizată de Cordner și Worner.

Un patent recomandă electroliza $TiCl_4$ într-un electrolit format din topituri de NaCl, KCl, $CaCl_2$ sau $MgCl_2$.

După un patent al lui Wainer, $TiCl_4$ se adaugă în topitura de K_2TiF_6 — NaCl. $TiCl_4$ reacționează cu K_2TiF_6 dînd un electrolit stabil, iar fluotitanatul adăugat inițial nu se consumă. S-a indicat, de asemenea, un procedeu de electroliză a clorurilor de titan la care amestecul de H_2 și vapori de $TiCl_4$ se introduce în topitura clorurilor alcaline și alcalino-teroase la 800°C.

O variantă a electrolizei $TiCl_4$ este metoda după care se folosește electrolitul conținînd 73% $SrCl_2$ și 27% NaCl. Se folosesc concomitent doi catozi : unul pentru dizolvarea și unul pentru depunerea metalului. Într-un alt procedeu se folosește aceeași topitură, dar $TiCl_4$ se introduce sub suprafața topiturii, pe cît posibil aproape de catod sau chiar prin catodul găurit. În felul acesta se obține un metal cu o puritate de 99,9%.

Într-o metodă japoneză se folosește de asemenea $TiCl_4$, ca materie primă pentru electroliză, aceasta fiind introdusă în electrolit prin catozi găuriți. Topitura este formată din KCl—CaF_2—$MgCl_2$.

Într-un alt procedeu [6] $TiCl_4$ se introduce în baia de electroliză, unde se dizolvă în amestecul eutectic LiCl—KCl. Electroliza se conduce la 400°C în atmosferă protectoare de argon sub o presiune slabă.

Okada și Kawane au depus titan metalic prin electroliza $TiCl_3$ în topitura deKCl—LiCl în atmosferă de hidrogen sau argon.

Lingouri de titan electrolitic au fost produse din TiC care era în același timp și anod. Baia conținea 50% $CaCl_2$ și 50% MgF_2 la temperatura de 1 660°C. S-a lucrat în atmosferă de argon, iar titanul s-a obținut în formă topită.

Topinka și colaboratorii au obținut titan electrolitic dintr-o baie de săruri topite conținînd Na_2TiF_6 sau K_2TiF_6 și halogenuri ale metalelor alcaline. Argonul este uscat și barbotat prin $TiCl_4$ într-un recipient exterior celulei la 100—120°C și vapori formați sînt introduși în celulă.

Pentru îndepărtarea efectului anodic care apare în timpul electrolizei $TiCl_4$ există patente care propun adaosul unor cantități mici (0,2 — 0,1%) de fluoruri.

O descriere amănunțită a procedeului electrolitic de obținere a titanului metalic din $TiCl_4$ se află în lucrarea lui Burgess și Roberts. Topitura este constituită din eutecticul NaCl—KCl în raport echimolar. $TiCl_4$ este introdusă printr-un tub sub catod care este înconjurat de o diafragmă. Folosirea atmosferei de hidrogen în locul celei de argon duce la o impurificare puternică a produsului cu fier.

Utilizarea băilor de electroliză pe bază de halogenuri pentru obținerea titanului metalic, în afară de dificultățile pe care le ridică, a dus de cele mai multe ori la un produs de puritate insuficientă pentru aplicațiile industriale. Totuși, acest procedeu are perspective importante de perfecționare și aplicare la scară industrială.

Electroliza topită a titanaților. Ca rezultat al cercetărilor întreprinse recent, pentru a dezvolta procedee noi de obținere a titanului metalic pe o cale mai directă și mai economică, s-a studiat electroliza fluotitanatului de potasiu într-o halogenură alcalină sau alcalino-teroasă

topită. Fluotitanatul de potasiu este o sare stabilă la temperatură ridicată şi poate fi obţinut în formă anhidră.

Acest procedeu a fost elaborat pentru prima dată în U.R.S.S. de Skliarenko şi Lipkes [3]. Aceştia au obţinut un produs cu 76,3% Ti. Procentul scăzut de titan se datora faptului că s-a lucrat în aer. Pe această linie au mers apoi Brenner şi Senderoff, lucrînd însă în atmosferă inertă.

Drossbach [8] a cercetat electrodepunerea de titan din topiturile K_2TiF_6—LiCl—KCl şi K_2TiF_6—NaCl—KCl. În această lucrare s-au studiat în special procesele de electrod.

Topinka şi colaboratorii au arătat că se poate obţine un produs de calitate superioară, cu particule de dimensiuni mari, dacă concentraţia impurităţilor de Al, Cr, Fe şi V este mai mică de 1% din conţinutul de titan al topiturii. Ei recomandă purificarea Na_2TiF_6 şi K_2TiF_6 prin recristalizare din apă. Produsul obţinut după recristalizare conţine sub 0,02% Al, Cr, Fe şi V. Puritatea titanului a fost de 99,9%, conţinînd oxigen sub 0,04%, azot sub 0,009% şi carbon sub 0,01%.

Un studiu amănunţit asupra electrolizei fluotitanatului de potasiu a fost făcut de Steinberg, Sibert, Carlton şi Wainer [12]. Experienţele au fost efectuate în atmosferă inertă în celule cu interior compus dintr-un creuzet de grafit, care servea şi ca anod. Încălzirea s-a realizat cu un element de grafit care înconjura creuzetul. Celula producea 100 g titan pe şarjă. Celule de acest tip au fost descrise şi în lucrările anterioare ale autorilor.

Încercările pentru determinarea tensiunii de descompunere a K_2TiF_6 au arătat că aceasta este situată între 1,8 —2,0 V la 800°C.

În acest proces se efectuează o electroliză directă a sării topite în care puritatea băii, eliminarea oxigenului şi azotului din săruri şi atmosfera celulei determină calitatea produsului obţinut. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu amestecul de săruri din K_2TiF_6 şi NaCl. Prin acest procedeu s-a obţinut un titan, care după topire avea o duritate de 110—160 unităţi Brinell, ceea ce corespunde celui mai bun burete comercial de titan.

Procesul poate fi efectuat ca un procedeu semicontinuu şi oferă deci avantaje asupra procedeelor chimice. Materia primă poate fi uşor preparată în stare pură prin metode chimice obişnuite. Electroliza este directă şi cu toate că necesită celule speciale închise, construcţia lor nu este complicată, nici costisitoare. Titanul produs prin această metodă este echivalent sau chiar superior materialului comercial accesibil în prezent în ceea ce priveşte puritatea şi proprietăţile fizice.

Partea experimentală

Lucrările experimentale prezente se referă la obţinerea titanului metalic prin electroliza fluotitanatului de potasiu dizolvat în clorură de sodiu topită în atmosferă protectoare de argon.

I. **Aparatura de laborator**

Instalaţia de lucru se compune din două părţi distincte :

a) Instalaţia de purificare a argonului.

b) Celula de electroliză topită.

a) Instalaţia de purificare a argonului. Impurităţile dăunătoare din argon sînt: oxigenul, azotul şi apa. Purificarea argonului a fost efectuată pe cale uscată şi s-a bazat pe reacţia dintre hidrura de calciu cu oxigenul şi azotul la temperatura de aproximativ 350°C. Reacţia dintre hidrura de calciu şi oxigen este puternic exotermă şi duce la formare de oxid de calciu şi apă. Cu azotul se formează nitrură de calciu Ca_3N_2.

Îndepărtarea hidrogenului se bazează pe reacţia cu oxidul cupric la 550°C. Hidrogenul nu reacţionează cu titanul la temperatura electrolizei şi există lucrări în care electroliza s-a efectuat în atmosferă de hidrogen. El se combină însă cu clorul rezultat în timpul electrolizei şi acidul clorhidric format are o acţiune corosivă puternică asupra aparaturii. În felul acesta produşii de reacţie pot pătrunde în spaţiul de electroliză şi impurifică depozitul de titan metalic.

Apa care rezultă este reţinută pe perclorat de magneziu şi pentoxid de fosfor.

Pentru perfectarea purificării se trece final gazul peste pulbere de titan metalic la 900°C. Schema instalaţiei de purificare este dată în fig. 1.

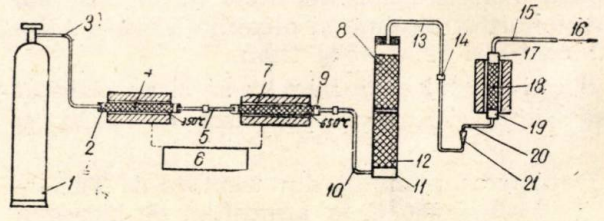


Fig. 1. Instalaţia de purificare a argonului:
1 — butelie argon ; *2* — tub cuarţ ∅ 20 ; *3* — tub cauciuc ; *4* — hidrură de calciu ; *5* — tub sticlă ; *6* — comandă şi reglare temperatură ; *7* — oxid cupric ; *8* — pentoxid de fosfor ; *9* — tub V2A ∅ 20 ; *10* — tub sticlă ; *11* — tub sticlă ∅ 55 ; *12* — perclorat de magneziu ; *13* — tub sticlă ; *14* — îmbinare etanşă ; *15* — tub V2A ; *16* — argon pur ; *17* — tub V2A ∅ 30 ; *18* — titan ; *19* — 1 000°C ; *20* — tub V2A ; *21* — rotametru.

Argonul este furnizat de o butelie obişnuită. Printr-un tub de cauciuc gazul este condus la coloana de hidrură de calciu, formată dintr-un tub de cuarţ, introdus într-un cuptor electric tubular cu termoregulator. După reţinerea oxigenului şi azotului în coloana de hidrură gazul

este trecut în coloana de oxid cupric, formată dintr-un tub de V2A ; hidrogenul este convertit la 550°C. Coloana de deshidratare este confecţionată dintr-un tub de sticlă cu diametrul de 55 mm. La partea inferioară se găseşte percloratul de magneziu în porţiuni separate cu vată de sticlă. Deasupra s-a introdus pentoxid de fosfor pe suport de inele Rashig. Gazul este trecut apoi peste pulberea de titan introdusă într-un tub de V2A care este încălzit electric la 900°C. Tubul metalic este protejat în exterior de aer printr-o îmbrăcăminte ceramică. Gazul este condus printr-un tub de V2A la celula electrolitică. Conţinutul în oxigen este sub 0,0003%.

b) Celula de electroliză. Celula de electroliză este formată din celula propriu-zisă şi cuptorul de încălzire. Încălzirea s-a făcut în exteriorul unei mufe metalice cu ajutorul unui cuptor electric cu rezistenţă de 220 V, avînd posibilitatea reglării temperaturii cu o precizie mai bună de ± 5°C, în intervalul cuprins între 700 şi 800°C. Inerţia termică redusă se datoreşte faptului că între peretele celulei şi rezistenţa de încălzire transferul caloric se face printr-un strat de aer care are o mişcare ascendentă. Porţiunea sensibilă a regulatorului termic este situată în acest spaţiu.

Celula de electroliză (figurile 2 şi 3) este formată dintr-o manta metalică închisă etanş şi un creuzet de grafit cu capac de asemenea din grafit. În creuzet se topeşte electrolitul şi se efectuează electroliza. Creuzetul are o formă cilindrică cu diametrul mediu de 44 mm şi înălţimea de 153 mm. Diametrul exterior este de 60 mm. În interior creuzetul are o conicitate care permite evacuarea uşoară a electrolitului solidificat. Capacitatea creuzetului corespunde unei cantităţi de săruri de 140 g cu un conţinut de titan (ca metal) de 8 g. Capacul de grafit are acelaşi diametru şi înălţimea de 42 mm. În capac s-au prevăzut trei orificii : cel central pentru introducerea catodului, unul dintre cele laterale pentru tubul de argon, iar celălalt pentru eliminarea amestecului de argon şi clor sau conectare la pompa de vid.

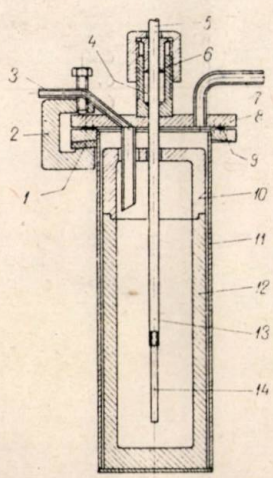
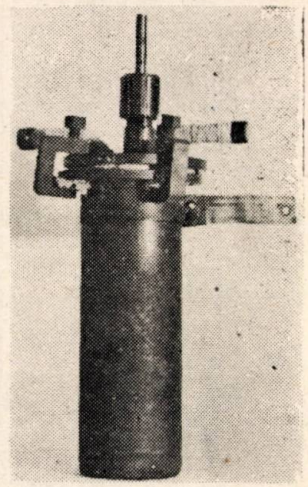


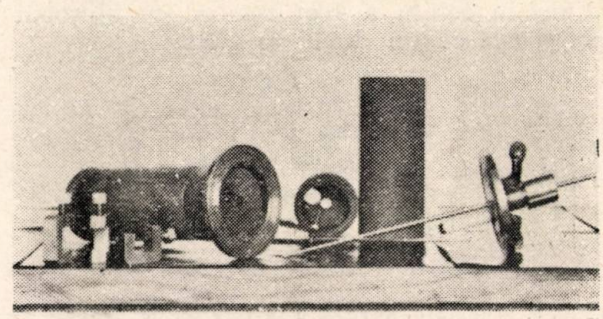
Fig. 2. Schema celulei de electroliză :
1 – izolaţie electrică de asbest; *2* – clemă V2A; *3* – tub intrare argon; *4* – garnitură asbest; *5* – catod; *6* – presetupă; *7* – tub ieşire argon; *8* – capac V2A; *9* – garnitură asbest; *10* – capac creuzet; *11* – manta metalică V A sau nichel; *12* – creuzet grafit; *13* – tijă catodică grafit; *14* – tijă catodică mică.

Mantaua metalică are forma unui cilindru şi este prevăzută cu o flanşă pentru montarea capacului. Diametrul interior al mantalei este de 64 mm, iar cel exterior de 68 mm ; înălţimea este de 200 mm. Materialul folosit a fost nichelul şi V2A.

Capacul mantalei are un diametru de 98 mm şi o grosime de 7 mm. Catodul mobil din centru este etanşat cu o presetupă. Ţevile pentru introducerea gazului inert şi pentru evacuarea amestecului argon—clor sînt sudate de capac. Tot sistemul este confecţionat din



a



b

Fig. 3. Fotografia celulei de electroliză :
a – montată ; *b* – părţi componente.

V2A. Capacul este fixat de flanşa mantalei cu ajutorul unor cleme speciale. Mantaua este izolată electric de capac prin intermediul unei garnituri de asbest. Clemele de etanşare sînt de asemenea izolate electric de manta cu ajutorul unor plăci de asbest.

Drept catozi s-au folosit tije cilindrice cu diametrul de 8 mm şi lungimea de 265 mm. La capăt tija se continuă cu o porţiune subţiată, constituind catodul propriu-zis cu diametrul de 3 mm şi lungimea de 50 mm.

S-au folosit iniţial catozi confecţionaţi în întregime din oţel şi V2A. Apoi, s-au folosit tije de grafit avînd porţiunea catodică propriu-zisă din nichel (fig. 4).

Catodul nu a fost izolat electric de capac. Creuzetul de grafit a servit în acelaşi timp drept anod şi era în contact electric cu mantaua metalică ; legătura anodică s-a realizat din acest motiv printr-o bară legată direct de manta. În circuitul electric s-a montat un

ampermetru pînă la 30 A și paralel cu electrozii celulei un voltmetru.

Sursa de curent continuu a fost un redresor de 50 A și 10 V.

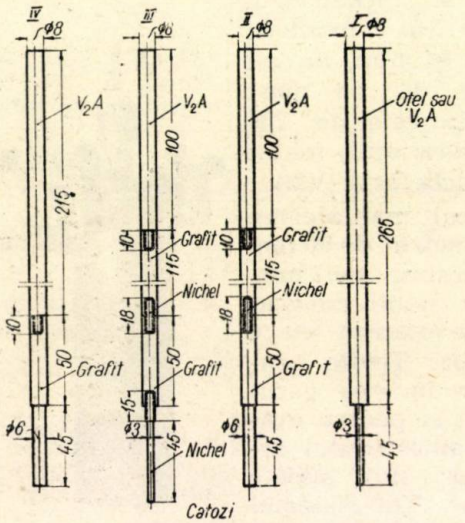


Fig. 4. Tijele catodice.

Vidul în celulă a fost realizat cu ajutorul unei pompe cu un debit de 4 Nm^3/h.

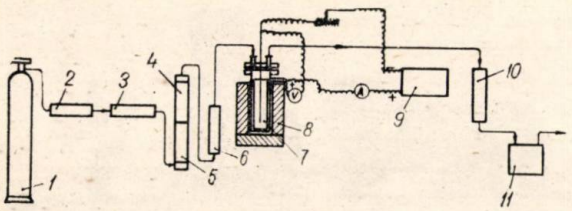


Fig. 5. Schema generală a instalației de preparare a titanului metalic prin electroliză topită în atmosferă de argon purificat:

1 – butelie argon; *2* – hidrură de calciu; *3* – oxid cupric; *4* – pentoxid de fosfor; *5* – perclorat de magneziu; *6* – burete de titan; *7* – celulă de electroliză; *8* – cuptor electric; *9* – redresor; *10* – hidroxid de sodiu; *11* – pompă de vid.

II. Electroliza

Operația fundamentală a procesului este electroliza. În cele ce urmează se prezintă numai influența unor parametri mai importanți.

Temperatura trebuie să fie mai mare decît aceea corespunzătoare punctului de topire a amestecului de săruri și totodată să corespundă unei fluidități suficiente a topiturii. Intervalul cercetat a fost situat între 700 și 820° C. În condițiile cele mai bune s-a lucrat la o temperatură medie de 760°C. Pînă la temperatura de 820°C randamentul de substanță și cel de curent sînt puțin influențate de temperatură.

Densitatea de curent a fost variată între limite foarte largi, fără o influență vizibilă asupra calității produsului. În anumite intervale se remarcă o creștere a dispersiei cu creșterea densității de curent. Randamentul de curent nu variază liniar cu densitatea de curent, ci prezintă un maximum la valori relativ ridicate (500—700 A/dm^2). Caracteristic procesului este că nu poate fi condus în condiții bune decît la valori ale curentului pentru care depunerea se face exclusiv în formă dispersă. Folosirea unor densități mici de curent ar duce mai ales la formarea combinațiilor de valență inferioară a titanului, care pe măsură ce ar fi supuse oxidării anodice ar reface combinațiile tetravalente, efectuîndu-se în felul acesta un consum inutil de curent. Suprafața de depunere a avut valori cuprinse între 4 și 8 cm^2. Intensitatea curentului a variat între 10 și 30 A. S-a lucrat deci cu densități de curent cuprinse între 120 și 750 A/dm^2.

Tensiunea la bornele celulei a avut valori apropiate de 5—6 V.

În tabela 1 se dau valorile intensității și tensiunii în timp.

Electroliza este supravegheată prin controlul valorilor intensității și tensiunii. Tot timpul

Tabela 1

VARIAȚIA INTENSITĂȚII ȘI TENSIUNII IN TIMPUL UNEI ELECTROLIZE (NaCl 100 g, K_2TiF_6 40 g). TEMPERATURA 760–770°C

Durata, min	Intensitatea, A	Tensiunea, V
inițial	9,5	8
1	13,5	7,2
2	14,0	7,2
4	15,5	6,9
10	16,0	6,8
13	16,25	6,8
19	15,5	7,0
21	19,5	6,2
22	22	5,8
23	19	6,2
25	17,5	5,9
27	18,5	6,2
29	17,5	6,2
31	17,0	6,2
32	22,5	5,3
33	18,0	6,2
35	16,5	6,2
37	18,0	6,2
39	15,5	6,2
40	20	5,2
42	16	6,1
43	20,5	5,2
44	16	6,2
47	19,5	5,6
49	15,75	6,2
50	20,5	5,4
55	19,75	5,6
59	18,5	5,5
60	19,5	5,3
64	19,5	5,4
68	18	5,6
73	18,5	5,6
77	17,0	6,0
78	16,5	6,4
79	19	5,6
90	17,5	5,5
92	17,5	5,7
95	17	5,8
Media	17,6	5,8

electrolizei se produce o degajare puternică de clor care este eliminat în amestec cu argonul prin tubul corespunzător din capac. Sfîrşitul electrolizei, echivalent cu epuizarea băii în titan, este marcat de o creştere a tensiunii cu 0,2—0,5 V. Cînd ampermetrul nu mai indică trecerea curentului se întrerupe circuitul şi se răceşte buretele de titan format sub un curent slab de argon. Electroliza durează 1—2 ore, în funcţie de intensitatea curentului, iar răcirea maximum 2 ore.

Epuizarea electrolitului în titan este indicată de culoarea sării solidificate; culoarea albă indică o epuizare completă a titanului, în timp ce o culoare violetă arată prezenţa titanului.

Randamentele în substanţă la electroliză au fost de aproximativ 93%. După operaţiile de spălare cu acizi randamentele au variat în jurul valorii de 87%.

În fig. 6 este dată fotografia unui depozit catodic de titan metalic.

Fig. 6. Burete de titan electrolitic.

Depozitul de titan este introdus într-un vas cu apă distilată, avînd temperatura de maximum 60°C. Sarea conţinută în depozitul metalic se dizolvă în apă şi se separă de pulberea metalică. Se filtrează şi se spală depozitul metalic pe filtru. Pentru a reduce la maximum impurificarea cu produşii eventuali de hidroliză, pulberea metalică se spală cu o soluţie de acid clorhidric de 2—8%. La o culoare violetă a electrolitului soldificat se indică înainte de filtrare o serie de spălări prin decantare care separă produşii de hidroliză. Uscarea se face sub 60°C şi este preferabil să se efectueze sub vid.

III. Caracterizarea produsului finit

Dintre impurităţi pot să fie prezente în cantităţi mai mari carbonul, oxigenul, azotul şi fierul. Celelalte impurităţi sînt de obicei în cantităţi mici.

Cele mai dăunătoare dintre impurităţi sînt oxigenul şi azotul, fierul influenţînd asupra produsului într-o măsură mai redusă.

Conţinutul în fier. Din cauza conţinutului mare de fier al probelor iniţiale, această impuritate a fost dozată pe cale chimică şi colorimetrică.

Sursele din care s-a produs impurificarea cu fier au fost următoarele: tija catodică, mantaua metalică exterioară, creuzetul de grafit.

Iniţial, s-a lucrat cu catozi de oţel neprotejaţi (fig. 4, *I*).

După electroliză se putea remarca uşor atacul intens al tijei metalice de către clorul degajat. Conţinutul în fier al depozitului se ridică în acest caz pînă la valoarea de aproximativ 20%. S-au folosit din acest motiv catozi de grafit susţinuţi de tije de oţel (fig. 4, *IV*). Prin aceasta, conţinutul în fier a scăzut apreciabil, rămînînd totuşi la 8%.

În continuare, s-au construit catozi formaţi în întregime din piese de grafit; îmbinările între aceste piese au fost confecţionate din şuruburi de oţel (fig. 4, *II*). Şi în acest caz conţinutul în fier a scăzut considerabil, ajungînd la maximum 2,9%.

Pentru reducerea mai departe a conţinutului de fier s-au înlocuit şuruburile de îmbinare din oţel cu şuruburi din nichel (fig. 4, *III*). În acest caz s-a constatat o scădere a procentului de fier la 1,6%. În această ipoteză fierul nu mai putea să provină din catozi, deoarece aceştia nu mai aveau nici o piesă din oţel. Prezenţa lui se datora mantalei sau impurităţilor din creuzetul de grafit. O micşorare a conţinutului în fier se poate face şi prin spălarea pulberii metalice cu acid clorhidric 8%. În cazul unei pulberi conţinînd 1,65% fier, spălarea a redus procentul la 1,27% fier.

Îndepărtarea mai avansată a fierului se poate face prin folosirea îndelungată a aceluiaşi creuzet. Rezultate analoge au fost obţinute la electroliza sărurilor de uraniu [9].

Conţinutul în carbon. Impurităţile de carbon provin în primul rînd din materialul catodului. La temperatura de 760°C titanul care se depune reacţionează cu catodul la interfaţa depozit — catod dînd carbură de titan TiC. Prezenţa carburii de titan în cazul depozitelor obţinute pe catozi de grafit a fost stabilită pe cale roentgenografică. Liniile caracteristice din debyegrama reprezentată în fig. 7 au fost calculate şi reproduse în tabela 2.

Tabela 2

LINIILE CARACTERISTICE ALE COMPONENŢILOR DEPOZITULUI ANALIZAT *)

Nr.	Titan		Carbură de titan	
	d_i (tabele) Ti 99,9% [10]	d_i experimental	d_i (tabele) Å [10]	d_i experimental
1	2,556	3,5258	—	—
2	—	—	2,49	2,4700
3	2,34	2,3353	—	—
4	2,241	2,2488	—	—
5	—	—	3,15	3,1515
6	1,728	1,7240	—	—
7	—	—	1,52	1,5218
8	1,477	1,4760	—	—
9	1,336	1,3318	—	—
10	—	—	1,300	1,3039
11	1,249	1,2502	—	—
12	1,233	1,2391	—	—

*) Debyegramele au fost executate de fiz. A. Ciocănel.

Datele tabelei arată că impurităţile de carbon se găsesc sub formă de fază separată TiC. Valorile găsite ale parametrilor sînt aproape identice cu valorile indicate în tabele

pentru titanul de puritate 99,9%. Este de aşteptat că îndepărtarea carburii de titan va permite obţinerea unui produs de aceeaşi puritate. Practic această îndepărtare s-a realizat

Fig. 7. Debyegrama unui depozit de titan metalic conţinînd carbură de titan.

înlocuind porţiunea catodică propriu-zisă din grafit cu o tijă filetată de nichel (catozi *III*, fig. 4).

Oxigenul şi azotul. Impurităţile de azot şi oxigen pot proveni din sursele următoare:

— atmosferă inertă insuficient purificată;

— gazele din porii pieselor de grafit şi aparatură în general;

— uscarea insuficientă a sărurilor.

Pentru a evita impurificarea cu gazele existente în piesele de grafit este necesar să se facă un vid relativ înaintat. În felul acesta se justifică vidul semnalat anterior.

Oxigenul şi azotul se numără printre impurităţile cele mai dăunătoare ale titanului. Pe cale chimică azotul poate fi dozat prin metoda Kjehldall. Pentru determinarea oxigenului metodele chimice necesită operaţii mai dificile. Literatura [11] arată însă că o reţea cristalină nedeformată demonstrează absenţa acestor impurităţi. Mai mult decît atît, în cazul cînd oxigenul, de exemplu, ar fi singura impuritate existentă, ar putea fi dozat pe cale roentgenografică prin deformarea pe care ar exercita-o asupra parametrilor reţelei.

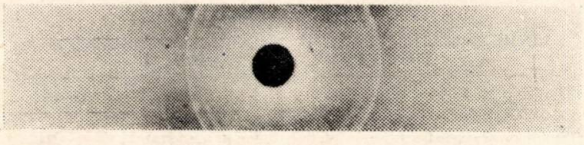


Fig. 8. Debyegrama unui depozit de titan pur.

Debyegrama reprezentată în fig. 8 şi efectuată pe produsul obţinut în laborator arată că acest produs are parametrii foarte apropiaţi de produsul indicat în literatură cu puritatea de 99,9%.

În tabela 3 sînt date pentru comparaţie valorile calculate pe baza liniilor din debyegrama reprezentată în fig. 8 concomitent cu valorile din literatură pentru titan de puritate obişnuită şi titan de 99,9% puritate.

Majoritatea liniilor coincid ca valoare cu indicaţiile din literatură pentru puritatea 99,9%. Diferenţele existente în celelalte cazuri pot fi cauzate de erorile de citire a liniilor.

Randamentul de curent la electroliză variază în intervalul 45—75%, iar consumul de energie electrică în jurul valorii de 26 kWh/kg titan.

Tabela 3

TABELĂ COMPARATIVĂ ÎNTRE LINIILE CORESPUNZĂTOARE PRODUSULUI OBŢINUT ÎN LABORATOR, A TITANULUI DE PURITATE OBIŞNUITĂ ŞI TITANULUI DE 99,9% PURITATE [10]

Nr.	d_i titan			
	Puritate curentă, [10]	Puritate 99,9%, [10]	Obţinut în laborator I	Obţinut în laborator II
1	2,540	2,556	2,543	2,555
2	2,340	2,341	2,337	2,336
3	2,230	2,241	2,249	2,241
4	1,720	1,728	1,728	1,724
5	1,470	1,477	1,477	1,477
6	1,330	1,336	1,334	1,331
7	1,275	1,249	1,251	1,249
8	1,248	1,233	1,237	1,239

Concluzii

1. S-a cercetat depunerea electrolitică a titanului metalic în atmosferă de argon purificat din sistemul de săruri topite K_2TiF_6—NaCl.

2. Se poate lucra la temperaturi între 720—820°C şi densităţi de curent între 150—550 A/dm².

3. Folosirea catozilor de fier neprotejat duce la impurificarea depozitului cu fier. Pe catozii de grafit se formează TiC care s-a identificat prin analiză în raze X. Catozii de nichel protejaţi cu grafit permit obţinerea unui produs pur.

4. Analiza roentgenografică a arătat că parametrii reticulari ai depozitului obţinut sînt foarte apropiaţi de parametrii indicaţi în literatură corespunzînd unui titan de 99,9% puritate.

BIBLIOGRAFIE

1. Abkowitz St., Bruke J. J., Hiltz H. R., „Titanium in industry", New-York, Toronto, London 1955.
2. Hatschek R. L., Redkie Metallî „Titan", *3*, 109—110, 1954.
3. Skliarenko S. şi Lipkes Ia., Jurn. Prikllad. Him., *13*, 51—55, 1940.
4. Sibert M. E., McKenna Q. H., Steinberg L. A., Wainer E. J., Electrochem. Soc., *102*, 252—262, 1955.
5. Sibert M. E., Steinberg M. A., Probl. Sovremennoi Met., *3* (33), 64, 1957.
6. * * *, Redkie Metallî „Titan", *3*, 108, 1954.
7. Neromore W., Scobie A., Patent S.U.A. nr. 2755240.17/VII, 1956, Jurn. Ref. Him. *9* (29520), 319, 1958.
8. Drossbach P., Z. Elektrochem., *57*, 7548, 1953; 9 686, 1956.
9. Meister G., Lilliendahl W. C., Probl. Sovremennoi Met. *3*, 39, 37—42, 1958.
10. Kitaigorodski A. I., „Analiza structurală", vol. II, p. 553, 1952.
11. Millner T., Kohezati Lapok *12*, 1958, R.P.U.
12. Steinberg M. A., Carlton S. S., Sibert M. E. şi Wainer E., J. Electrochem. Soc., 332—340, 1955.

OXIDAREA METANULUI LA TEMPERATURI JOASE

Utilizarea ozonului ca iniţiator

N. A. Kleimenov şi A. B. Nalbandian
Institutul de Fizică Chimică al Academiei de ştiinţe a U.R.S.S. Moscova

O sursă importantă de materii prime necesare industriei chimice o constituie gazele naturale şi produsele petroliere.

Una din căile posibile de utilizare a hidrocarburilor gazoase este oxidarea lor incompletă, în scopul obţinerii unor produşi oxigenaţi importanţi ca : alcooli, aldehide, acizi, cetone. Aceste substanţe sînt materii prime pentru o serie de procese chimico-tehnologice şi se utilizează pe scară largă în industria de mare tonaj.

Astăzi, cercetările savanţilor din întreaga lume sînt îndreptate nu numai în direcţia găsirii celor mai raţionale scheme tehnologice dar şi în direcţia studiilor fundamentale şi îndeosebi a mecanismelor reacţiilor de oxidare, cercetări care pot conduce la dezvoltarea unor procese tehnologice noi şi la posibilitatea dirijării lor raţionale.

Un aport preţios în problema studierii proceselor de oxidare a hidracarburilor a fost adus de şcolile lui Bach — Engler, Semenov, Hinschelwood, Norrisch, Lewis şi Ellie etc.

Este pe deplin stabilit că marea majoritate a reacţiilor de oxidare sînt procese complexe, care decurg după un mecanism înlănţuit prin intermediul radicalilor sau al atomilor liberi.

Din numărul mare de reacţii în fază gazoasă, este studiată în suficientă măsură reacţia de oxidare a hidrogenului, care a fost tratată şi generalizată în monografia lui A. B. Nalbandian şi V. V. Voevodski [1].

Un alt proces, al cărui mecanism detaliat se află în stadiul de fundamentare, este reacţia de oxidare a metanului la temperatură ridicată [2].

Pentru diferitele hidrocarburi unii autori au propus scheme de oxidare în lanţ pe baza datelor experimentale existente. Totuşi, nici una din aceste scheme nu a putut să descrie toate fenomenele observate experimental.

Dificultatea cea mai mare a constat întotdeauna în identificarea particulelor elementare, prin care are loc oxidarea în lanţ, precum şi explicarea reacţionabilităţii lor faţă de moleculele saturate şi faţă de radicali.

Cercetările asupra elucidării mecanismului proceselor de oxidare prezintă dificultăţi legate îndeosebi de etapa activării iniţiale în condiţiile de temperaturi înalte cînd se obţin ca substanţe intermediare : peroxizi, aldehide, alcooli etc., nestabile şi cînd reacţia de bază se complică prin reacţii secundare.

În legătură cu aceasta, tendinţa cercetătorilor de a realiza procese de oxidare pe cît este posibil la temperaturi mai joase, cînd produşii intermediari care apar în decursul oxidării sînt supuşi în mai mică măsură unei oxidări sau descompuneri ulterioare, este pe deplin justificată.

Realizarea oxidării la temperatură joasă în condiţiile unor timpi de contact relativ reduşi, adică în condiţii de curgere, permite să se ajungă la stabilirea mecanismului oxidării la temperatura joasă. Aceasta din urmă este o etapă importantă şi necesară pentru cunoaşterea detaliată a mecanismului proceselor de oxidare într-un larg interval de temperatură.

Iniţierea reacţiilor de oxidare a hidrocarburilor la temperaturi joase se poate face prin diferite metode. În literatură sînt descrişi [3], [4] un număr mare de catalizatori heterogeni şi omogeni, care permit să se coboare temperatura de oxidare cu sute de grade mai jos decît temperatura la care începe reacţia termică.

Din numărul mare de metode de iniţiere omogenă autorii se opresc asupra a două metode, care au permis colaboratorilor laboratorului de oxidare a hidrocarburilor din Institutul de fizică-chimică al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S. — Moscova să elucideze mecanismul oxidării hidrocarburilor la temperaturi joase. Aceste metode sînt : metoda fotochimică directă şi prin sensibilizare şi metoda de iniţiere prin mici adaosuri de ozon.

I. Oxidarea hidrocarburilor prin sensibilizare fotochimică cu mercur

Această metodă de oxidare a hidrocarburilor a fost utilizată pentru prima dată de autori [5—7]. Cercetările au arătat că în concordanţă cu datele din literatură, prin iradiere cu lumină cu $\lambda = 25—87$ Å a unui amestec de hidrocarburi şi oxigen, cu un conţinut neglijabil de vapori de mercur, primul act este formarea de atomi de mercur excitaţi avînd energia de excitare aproximativ 112 kcal/mol. Atomul de mercur excitat, venind în contact cu molecula de hidrocarbură, o rupe într-un radical alchilic şi un atom de hidrogen, care la rîndul său poate reacţiona cu o moleculă de hidrocarbură formînd hidrogen molecular şi un alt radical alchilic.

Lucrînd în condiţii „cu jet", în care amestecul reacţionabil rămîne în zona de iradiere numai cîteva secunde, s-a stabilit că la temperatura camerei, produşii principali de oxidare ai hidro-

carburilor parafinice (metan [5—6], etan [5—12], propan [8—10]) sînt hidroperoxizii corespunzători ai acestor hidrocarburi. Efectuînd reacţiile în intervalul de temperaturi 100—300°C, în produsele de reacţie încep să se observe cantităţi importante de aldehide. La temperaturi mai ridicate, în produsele de reacţie se pot observa produse de oxidare avansată şi anume CO şi CO_2.

Studiul cinetic amănunţit al vitezei de formare a hidroperoxizilor la temperatura camerei, în funcţie de conţinutul amestecului de reacţie, intensitatea luminii şi mulţi alţi factori au permis pentru reacţia de oxidare a propanului să se propună următorul mecanism de oxidare la temperaturi joase :

$$Hg + h\nu = Hg(^3P_1)$$

$$Hg(^3P_1) + M = Hg(^3P_0) + M$$

$$Hg(^3P_1) + C_3H_8 = Hg + C_3H_8^*$$

$$C_3H_8^* = \dot{C}_3H_7 + \dot{H}$$

$$C_3H_8^* + C_3H_8 = 2C_3H_8$$

$$\dot{H} + C_3H_8 = H_2 + \dot{C}_3H_7$$

$$\dot{C}_3H_7 + O_2 = C_3H_7O\dot{O}$$

$$C_3H_7O\dot{O} + C_3H_8 = C_3H_7OOH + \dot{C}_3H_7$$

$$C_3H_7O\dot{O} \xrightarrow{\text{perete}} \text{oprirea reacţiei}$$

În acest mecanism de reacţie oxidarea este iniţiată de radicali alchilici, dezvoltarea lanţului se realizează cu ajutorul radicalilor peroxidici.

Rezultate analoge s-au obţinut, de asemenea, la oxidarea etanului şi metanului. Totalitatea datelor obţinute de autori şi mai tîrziu de către J. A. Grey [13] a condus la concluzia că în toate cazurile de oxidare la temperatură joasă a hidrocarburilor iniţierea începe cu radicalii alchilici, care se transformă repede în radicali peroxidici care la rîndul lor reacţionînd cu hidrocarburile dau hidroperoxizii corespunzători. Studiile fotochimice directe efectuate în sisteme care să nu conţină deloc mercur, utilizînd drept fotosensibilizatori amoniac şi hidrogen sulfurat au arătat [14] că şi în acest caz produsul principal de reacţie este hidroperoxidul, a cărui viteză de formare se supune aceloraşi legi care s-au observat în cazul oxidării fotosensibilizate cu mercur.

Rezultate similare s-au obţinut de către autori [15] de asemenea în experienţele de oxidare a metanului prin iniţierea directă cu atomi de oxigen, obţinute în zona reacţiei de descompunere a moleculei de oxigen prin iradiere cu lumină cu $\lambda < 1750$ Å.

Studiile mai sus descrise au condus la concluzia că, la temperaturi joase oxidarea hidrocarburilor, indiferent de metoda de iniţiere, are loc după un mecanism unitar prin radicalii alchilici corespunzători şi radicalii hidroperoxidici, deoarece chiar în cazul iniţierii cu atomi de oxigen formarea hidroperoxizilor poate fi explicată probabil printr-un schimb prealabil a două valenţe libere a atomilor de oxigen cu 2 monoradicali cu ajutorul reacţiei :

$$\ddot{O} + RH \longrightarrow \dot{O}H + \dot{R}$$

II. Utilizarea ozonului ca iniţiator în reacţia de oxidare a hidrocarburilor

Încă din veacul trecut s-a observat [16] că mici adaosuri de ozon micşorează considerabil temperatura de oxidare a hidrocarburilor. S-a găsit că la un timp de contact mai îndelungat metanul [17] şi etanul [18] în prezenţa ozonului încep să se oxideze chiar la temperatura camerei (15°C). În produsele de reacţie au fost decelate : formaldehida, alcoolul metilic şi acidul formic. La temperatura de 100°C [19] în amestecul ce conţine ozon şi o cantitate redusă de metan (3%) după 2 minute s-au descompus aproximativ 50% din ozonul iniţial şi în produsele de oxidare s-au observat formaldehida şi urme de alcool metilic.

Alte lucrări [20, 21] efectuate la aceeaşi temperatură au arătat că formaldehida şi alcoolul metilic se formează în cantităţi aproximativ egale.

Prin oxidarea în prezenţa ozonului a propanului şi a *n*-butanului [22] în domeniul de temperaturi 150—200°C a fost observată pentru prima dată formarea de peroxizi organici, a căror structură totuşi, nu a fost stabilită. S-a observat că odată cu ridicarea temperaturii randamentul în peroxizi scade.

Autorii remarcă, de asemenea, că în condiţii determinate conţinutul de oxigen în produsele de reacţii depăşeşte cantitatea de oxigen corespunzătoare ozonului iniţial. Aceste date sînt reprezentate în tabela 1.

Tabela 1

DATELE OBŢINUTE DE BRINER ŞI CARCELLER [22] ASUPRA INTRĂRII ÎN REACŢIE A OXIGENULUI ÎN REACŢIA DE OXIDARE A HIDROCARBURILOR, LA INIŢIERE CU OZON

Hidrocarbura	Temperatura experienţei, °C	Raportul dintre concentraţia oxigenului în produsele de reacţie şi concentraţia oxigenului în ozonul iniţial
Propan	260	1,38
	300	12,5
	20	0,11
n-butan	150	0,66
	290	0,36

Aceste rezultate au permis să se tragă concluzia că formarea produşilor de reacţie este condiţionată nu numai de interacţiunea directă a moleculelor de hidrocarbură şi ozon, dar că are loc de asemenea o acţiune catalitică a ozonului. Această concluzie a reieşit şi din alte lucrări [23—27] la oxidarea diferitelor hidrocarburi saturate gazoase.

Norrisch [27] a propus următorul mecanism de reacţie pentru oxidarea metanului sub acţiunea ozonului :

$$CH_4 + O_3 \longrightarrow \ddot{C}H_2 + H_2O + O_2 \quad \text{apariţia lanţului}$$

$$\ddot{C}H_2 + O_2 \longrightarrow CH_2O + \ddot{O}$$

$$CH_4 + \ddot{O} \longrightarrow \ddot{C}H_2 + H_2O,$$

în care rolul ozonului este de iniţiere a centrelor active — radicalii metilenici.

Dezvoltarea ulterioară a lanţului şi formarea produselor care conţin oxigen are loc numai datorită oxigenului molecular.

În unele lucrări s-a remarcat [25, 26] că odată cu mărirea greutăţii moleculare a hidrocarburii, temperatura iniţierii reacţiei scade. S-a studiat, de asemenea, oxidarea benzenului [28] sub influenţa ozonului. Experienţele s-au făcut la temperaturi ridicate de 550—665°C. S-a constatat că adaosul de ozon influenţează numai foarte puţin asupra gradului de oxidare. După părerea autorilor însă, metoda utilizată de ei nu permite obţinerea de rezultate concludente, deoarece majoritatea cantităţii de ozon s-a descompus înainte de a intra în zona de reacţie.

În lucrările recente, efectuate de Pease şi colaboratorii [29—31] consacrate studiului acţiunii ozonului cu metanul, propanul, *n*-butanul, sînt utilizate cele mai moderne metode de cercetare.

Prima serie de experienţe a fost efectuată cu amestecuri care conţin un mare exces de hidrocarbură, într-o instalaţie statică, permiţînd rămînerea amestecului de reacţie în zona de reacţie pînă la două ore. Experienţele s-au efectuat la 25—30°C. Consumul de ozon şi acumularea de produse de reacţie s-a urmărit prin spectroscopia în IR. Concluziile de bază s-au tras pe baza izobutanului. În acest caz produsul principal de reacţie a fost alcoolul *t*-butilic. În produsele de reacţie s-a mai găsit o oarecare cantitate de acetonă şi urme de HCOOH, CH_3OH şi CO_2. Formaldehidă nu s-a format în produsele de reacţie ; CO s-a format numai în cazul CH_4. În afară de aceasta, s-a mai constatat în cazul izobutanului formarea unui produs care absoarbe la 1170—1750 cm^{-1}. Spre regretul autorilor acest produs nu a fost identificat, deşi aceştia au presupus că ar fi un peroxid organic. Autorii au calculat energia de activare a reacţiei globale în reacţia ozonului cu metanul, propanul, *n*-butanul şi izobutanul ale căror valori corespunzătoare au fost 14,9 ; 12,1 ; 11,1 şi 10,3 kcal/mol.

Cea de-a doua serie de experienţe a fost efectuată la temperaturi ridicate (110—270°C). Timpul de contact în zona de reacţie a amestecului gazos a fost de 3,5—7 minute.

În produsele de reacţie s-a găsit o cantitate mare de peroxizi. Astfel, la 150°C peroxizii au format aproximativ 1/3 din suma tuturor produşilor oxigenaţi. Date cinetice pentru aceste temperaturi nu sînt indicate de autori. Pe baza acestor lucrări Pease a propus următoarea schemă de oxidare a hidrocarburilor la temperaturi joase :

$$RH + O_3 \longrightarrow R\dot{O} + H\dot{O}_2 \quad (1)$$

$$R\dot{O} + RH \longrightarrow ROH + \dot{R} \quad (2)$$

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow R\dot{O}O \quad (3)$$

$$R\dot{O}O + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R} \quad (4)$$

$$R\dot{O}O + O_2 \longrightarrow R\dot{O} + O_3 \quad (5)$$

$$ROOH + O_2 \longrightarrow ROH + O_3 \quad (6)$$

$$ROOH \longrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H \quad (7)$$

În reacţia de oxidare a izobutanului, formarea cantităţilor mari de acetonă se explică prin ruperea radicalului alcoolic după reacţia :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - \dot{O} \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} = O + \dot{C}H_3 \quad (8)$$

Radicalul metilic format, după autori, se transformă în formaldehidă :

$$\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\dot{O}_2 \quad (9)$$

$$CH_3\dot{O}_2 \longrightarrow CH_2O + \dot{O}H \quad (10)$$

Totuşi, în produsele de reacţie, după cum s-a mai arătat, nu s-a format formaldehidă. Pe baza acestor reprezentări, Pease ajunge la concluzia că la temperaturi joase se realizează în special reacţiile (1), (2), (3), care conduc la formarea de alcooli. În acest caz, se presupune că radicalii RO_2 şi HO_2 la temperaturi joase sînt puţin reacţionabili şi se descompun pe pereţii vasului. Presupunînd că molecula de ozon iniţiază oxidarea hidrocarburilor, autorii citaţi în ultima lor lucrare [31] ajung la concluzia că toate procesele de oxidare (fără a se adăuga în mod special ozon) sînt iniţiate numai datorită ozonului molecular, a căror urme se găsesc întotdeauna în aer (sau oxigen).

Pease presupune că regenerarea ozonului în decursul reacţiei are loc după reacţia (5). Totuşi, experienţele speciale efectuate de aceşti autori au arătat lipsa totală a ozonului în reacţiile efectuate fără adaos suplimentar de ozon.

În acest fel, din lucrările lui Pease şi colaboratorii rezultă că produsele stabile primare (iniţiale) de oxidare a hidrocarburilor sînt alcoolii corespunzători.

Din lucrările autorilor [32] [33] a rezultat că în reacţia de oxidare a metanului, iniţiată de adaosuri de ozon, produsul intermediar iniţial de oxidare este nu alcoolul metilic ci hidroperoxidul de metil. Această divergenţă a rezul-

tatelor a fost atribuită de ei modului diferit de efectuare a experienţelor. Dacă în experienţele autorilor timpul de contact în zona de reacţie nu a depăşit cîteva secunde, în experienţele lui Pease şi colaboratorii s-au efectuat, fie în condiţii statice, fie în condiţii „cu jet", în care timpul de contact a fost de ordinul a cîtorva minute.

După părerea lor la un astfel de mod de efectuare a experienţelor nu a fost exclusă reacţia hidroperoxidului de metil cu ozonul :

$$CH_3OOH + O_3 \longrightarrow CH_3OH + 2O_2$$

în mod analog reacţiei apei oxigenate :

$$H_2O_2 + O_3 \longrightarrow H_2O + 2O_2 \cdot$$

Ultima reacţie a fost studiată de o serie de autori [34], atît în fază gazoasă cît şi în fază lichidă.

Pentru verificarea acestei presupuneri şi explicarea cauzelor acestor divergenţe în rezultatele experienţelor efectuate de autori şi de Pease şi colaboratorii, s-au efectuat experienţe speciale a căror descriere împreună cu rezultatele obţinute se dau în continuare.

Studiul reacţiei hidroperoxidului de metil cu ozonul

Descrierea instalaţiei şi a metodei de lucru

Studiul reacţiei hidroperoxidului de metil cu ozonul s-a făcut într-o instalaţie de vacuum specială a cărui schemă este dată în fig. 1.

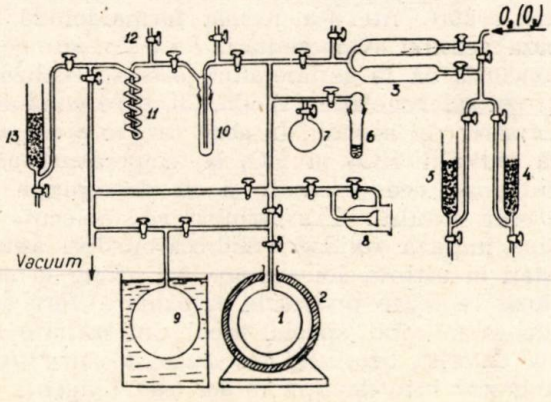


Fig. 1. Schema instalaţiei de laborator pentru studiul reacţiei hidroperoxidului de metil cu ozonul în fază gazoasă.

Experienţele s-au efectuat astfel. Printr-un ozonizator cu regim de lucru constant (care nu este figurat în schemă) s-a trecut o cantitate de oxigen, care să asigure un conţinut constant de ozon. Oxigenul ozonizat a trecut prin cele două compartimente ale vasului *(3)* care au rol de vas tampon. Apoi curentul de gaz a intrat în scruberul *(4)* care conţine soluţie de iodură de potasiu 5%. Conţinutul constant de ozon s-a verificat prin absorbţia ozonului de KJ în scruberul *(5)*. Înainte de fiecare experienţă întregul sistem de vacuum al instalaţiei a fost vidat.

Anterior experienţei din „degetul" *(6)* s-a trimis în vasul *(7)* o cantitate determinată de hidroperoxid de metil al cărui volum s-a determinat prin presiunea sau cu ajutorul manometrului cu membrană *(8)*. (După 2—3 experienţe s-au efectuat experienţe de control, determinîndu-se peroxizii în vasul tampon). După aceea, robinetele se deschid încît curentul de gaz (oxigen ozonizat) să se îndrepte direct în scruberul *(4)* trecînd de volumul *(3)*. Apoi hidroperoxidul de metil din vasul *(7)* este introdus în vasul de reacţie *(1)* şi în acest vas s-a trimis o cantitate determinată de oxigen ozonizat. Presiunea totală în sistem s-a măsurat cu acelaşi manometru cu membrană. Vasul de reacţie cu capacitatea de 8,5 l a fost introdus într-un termostat reglat cu precizia de $\pm 0{,}2°C$. După terminarea experienţei, amestecul de reacţie s-a evacuat repede în vasul vidat *(9)* (cu volumul de 10,5 l) introdus în gheaţă spre a asigura încetarea (oprirea) reacţiei. Din vasul *(9)* amestecul gazos s-a trimis încet prin barbotoarele *(10)* şi *(11)*. În primul din ele, la temperatura de $-100°C$, s-au soldificat hidroperoxidul de metil nereacţionat şi produsele de reacţie. În al doilea, la temperatura azotului lichid, s-a separat prin îngheţare ozonul nereacţionat (experienţele de control au arătat că acest mod de lucru asigură o separare cantitativă a ozonului). Peste peroxidul îngheţat şi produsele de reacţie s-a adăugat o cantitate anumită de apă şi s-a analizat apoi conţinutul de peroxizi în mod obişnuit. Ozonul din vasul *(11)* a fost evacuat la presiunea atmosferică cu aer în vasul (13) umplut cu KJ 5% şi s-a analizat.

Experienţele s-au efectuat în aceleaşi condiţii cînd concentraţia ozonului a depăşit de 5—6 ori concentraţia iniţială a hidroperoxidului de metil. Aceasta a dat posibilitatea, în primă aproximaţie, să se stabilească că concentraţia ozonului în timpul experienţei a fost constantă. Experienţele de control au arătat că la temperatura maximă utilizată în această serie de experienţe (64°C), în timpul experienţei (15 min), hidroperoxidul curat, practic nu se descompune. Ozonul în absenţa hidroperoxidului se descompune într-o proporţie mai mare de 15—18%.

Rezultatele experienţelor

Experienţele cinetice asupra interacţiunii hidroperoxidului de metil cu ozonul au fost efectuate la temperaturile 25, 34, 43, 52 şi 64°C. Aceste date sînt reprezentate în fig. 2, în care pe abscisă sînt reprezentate timpul de contact în zona de reacţie, iar pe ordonată numărul de molecule de hidroperoxid de metil raportat la 1 cm^3 amestec gazos. Experienţele au arătat că punctele experimentale sînt dispuse pe curbele teoretice calculate pe baza unei ecuaţii de ordinul 1.

Din datele experimentale obținute pentru cinci temperaturi s-au calculat constantele de viteză și s-a determinat energia de activare a reacției hidroperoxidului de metil cu ozonul, care este de 7 000 calorii.

Pentru a dovedi natura produselor acestei reacții s-au efectuat cinci experiențe la T = 64°C și 15 min timp de contact. S-au analizat produsele înghețate în vasul (*10*) după metoda de mai sus.

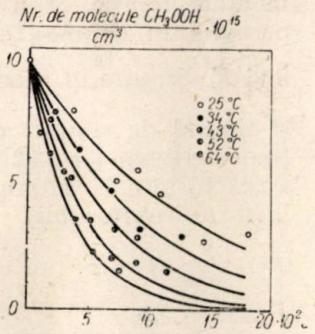


Fig. 2. — Cinetica reacției hidroperoxidului de metil cu ozonul în fază gazoasă.

În concordanță cu presupunerile amintite mai sus, analiza produselor a arătat că aproximativ 80% din peroxidul inițial trece în CH_3OH și circa 6% în CH_2O. Nu s-au efectuat analize asupra altor produși.

Din studiile făcute, reiese cu certitudine că absența cantităților măsurabile de peroxizi în produsele de reacție în experiențele lui P e a s e și c o l a b o r a t o r i i și prezența în aceștia a alcoolului metilic este legată probabil de faptul că hidroperoxidul de metil, în prezența ozonului, se transformă în alcool. Prin urmare, alcoolul metilic la oxidarea metanului și alcoolii corespunzători la oxidarea hidrocarburilor superioare nu sînt produse primare de reacție. Astfel, la inițiere cu ozon produsul principal de reacție al oxidării metanului este hidroperoxidul de metil.

Studiul cineticii de oxidare a metanului în prezență de mici adaosuri de ozon și explicarea naturii centrilor activi inițiali ai reacției

D e s c r i e r e a a p a r a t u r i i

După cum s-a amintit, s-a utilizat metoda cu jet care a permis să se studieze reacția în treptele ei mai mici de transformare și a asigurat posibilitatea de acumulare a produselor de reacție în suficientă cantitate pentru efectuarea analizelor. Schema instalației este reprezentată în fig. 3.

Ozonul s-a obținut direct în instalație prin trecerea unei părți de oxigen, care trece în sistem prin trei ozonizatoare legate în serie (*1*). Curenții de gaze care intră în instalație se măsoară în prealabil cu ajutorul reometrelor. Din amestecătorul (*2*) amestecul gazos s-a dirijat în vasul de reacție (*3*) și apoi a intrat în sistemul de absorbție (*6*) și (7), sau în vasul de înghețare (*17—18*).

Vasul de reacție a fost confecționat din sticlă de molibden. În capilar, fixat pe axa vasului de reacție, s-a introdus un termocuplu subțire de cromal-alumal care a permis să se măsoare temperatura de-a lungul reactorului. Vasul de reacție s-a încălzit cu un cuptor electric tubular (*4*). Temperatura cuptorului s-a reglat cu un termoregulator electronic. Locul de dispunere a termocuplului legat de termoregulator s-a ales astfel ca sudura să fie cît mai aproape posibil de bobinajul cuptorului. Aceasta a asigurat o stabilitate a temperaturii cu precizia de ±0,3°C.

E f e c t u a r e a e x p e r i e n ț e l o r, l u a r e a p r o b e l o r ș i m e t o d a a n a l i z e l o r

Înainte de a trece la studiul sistematic al experiențelor în serie, s-a pus la punct metoda de luare a probei și de analiză a produselor de reacție.

Experiențele s-au efectuat în modul următor :

După stabilirea temperaturii necesare a cuptorului în sistem s-a trimis un curent de gaze și apoi s-a închis circuitul de înaltă tensiune la ozonizator. Curentul de gaze a trecut consecutiv prin amestecătorul (*2*), reactorul (*3*) și scruberul (*8*), care conține soluție de KJ 5%. După 30—40 min de la începerea experienței, ozonizatorul asigură un conținut constant de ozon în amestecul gazos.

Pentru determinarea conținutului de ozon în amestecul gazos inițial, amestecul gazos este trimis în scruberul (*5*), unde reacționează cu iodură de metil. În funcție de iodul separat și de volumul de gaz se determină raportul de % de ozon în amestecul gazos. Conținutul de ozon se poate modifica prin schimbarea tensiunii la ozonizator.

Dificultățile întîmpinate la analiză constau în faptul că trebuie să se separe ozonul de hidroperoxidul de metil în timpul luării probei. S-a utilizat separarea prin absorbție selectivă în apă pe baza solubilității diferite a ozonului și hidroperoxidului de metil [35].

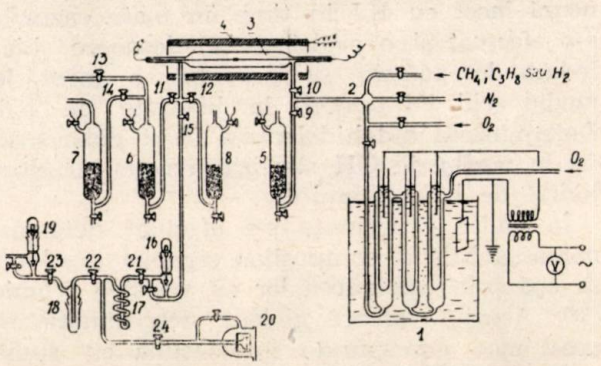


Fig. 3. Schema instalației de laborator pentru studiul reacției de oxidare a hidrocarburilor gazoase cu ozonul.

Amestecul gazos după zona de reacție s-a trecut inițial în scruberul (*6*) care con-

ţine apă distilată, în care s-a dizolvat hidroperoxidul de metil şi formaldehida, iar mai departe în scruberul (7), unde ozonul este captat de o soluţie de iodură de potasiu 5%. Experienţele de control au arătat că acest lucru este posibil numai la concentraţii mici de peroxid şi ozon, întrucît pe măsura creşterii concentraţiei peroxidului în scruberul (6) devine importantă reacţia dintre ozon şi peroxid. De aceea, luarea probei s-a făcut întotdeauna în decurs de aproximativ 30 minute.

În unele experienţe comparative de oxidare a hidrogenului cu ozon, analiza s-a făcut asupra conţinutului de apă de reacţie şi de ozon în gazele evacuate. Pentru determinarea ozonului, amestecul gazos s-a trecut peste scruberul (6) umplut cu soluţie de KJ, care s-a titrat apoi cu soluţie decinormală de tiosulfat de sodiu, în mediu acid.

Pentru a se determina cantitatea de apă rezultată din reacţie, produsele de reacţie s-au trecut prin vasul de reţinere (17), care a fost introdus în azot lichid. Condensatul obţinut în vasul de captare conţine ozon şi apă. Primul, prin distilare fracţionată este captat în vasul de reţinere (18) unde este îngheţat. Apa de reacţie s-a determinat după dezgheţare cu ajutorul unui manometru sensibil cu membrană (20).

Determinarea hidroperoxidului de metil s-a realizat în mod identic cu determinarea ozonului prin metoda iodometrică, adăugîndu-se la soluţia apoasă de hidroperoxid şi de formaldehidă o soluţie titrată de KJ 5% şi H_2SO_4. Titrarea s-a făcut după ce amestecul s-a ţinut la întuneric timp de 18—20 ore. Aceasta se datoreşte faptului că hidroperoxidul reacţionează încet cu KJ în timp (în toate cazurile s-a efectuat şi o probă oarbă) deoarece chiar iodura de potasiu se descompune încet în mediu acid, cu punere în libertate de iod. Determinarea aldehidelor s-a făcut polarografic în mediu de OH sau prin reacţia cu clorhidrat de hidroxilamină.

În multe experienţe s-a efectuat determinarea globală a compuşilor organici dizolvaţi în apă prin calcinarea lor cu amestec cromic (36). Această valoare globală determinată în acest mod corespunde întotdeauna cu suma acestor produse determinate separat fiecare. Faptul acesta indică că singurele produse rezultate în această reacţie de oxidare sînt hidroperoxidul de metil şi formaldehida. Rezultă deci că peroxidul determinat analitic este un hidroperoxid şi nu un diperoxid, deoarece, în caz contrar, la efectuarea bilanţului produselor ar fi trebuit să se ţină seamă de o cantitate dublă de peroxid.

Dependenţa de temperatură a randamentului produselor de reacţie a oxidării metanului în prezenţă de mici adaosuri de ozon

În fig. 4 sînt date curbele caracteristice de descompunere a ozonului în condiţiile experimentale (curba *1*) şi a randamentului hidroperoxidului de metil şi a formaldehidei (curbele *2* şi *3*) obţinute în reactor cu raportul $\frac{S}{V} = 2{,}66$ şi timpul de contact de 8 secunde la un conţinut de ozon de 0,82% (S — suprafaţa internă a reactorului şi a umpluturii şi V — volumul liber al reactorului).

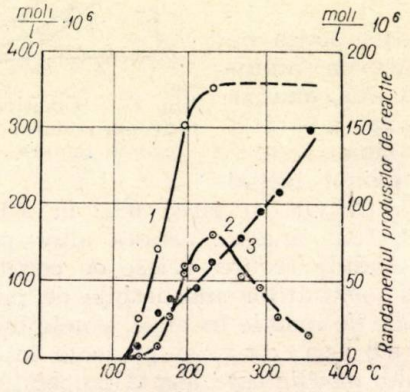


Fig. 4. Dependenţa de temperatură a descompunerii ozonului *(1)* şi randamentul în hidroperoxid de metil *(2)* şi formaldehidă *(3)* în reacţia de oxidare a metanului în prezenţa ozonului. Compoziţia amestecului $CH_4 : O_2 = 1 : 1$. Ozon în amestecul iniţial = 0,82%; timp de contact = 8 s.

Din fig. 4 se vede că începutul formării produselor de reacţie şi descompunerea ozonului coincid şi se află la T = 120°C. Cu creşterea temperaturii, randamentul în formaldehidă creşte. Curba randamentului în peroxid are un maximum.

Schimbarea condiţiilor experienţei, cum ar fi compoziţia amestecului şi concentraţia ozonului, variaţia raportului $\frac{S}{V}$ a vasului de reacţie şi timpul de contact al amestecului gazos în zona de reacţie nu au contrazis niciodată această suprapunere a începutului descompunerii ozonului cu formarea produselor de reacţie. Dacă timpul de contact al amestecului gazos în zona de reacţie este constant, indiferent de celelalte condiţii experimentale, începutul descompunerii ozonului şi începutul formării produselor de reacţie întotdeauna au loc la aceeaşi temperatură. Cu mărirea acestui timp, începutul reacţiei şi descompunerea ozonului se deplasează spre temperaturile mai înalte.

Experienţele asupra descompunerii termice a ozonului în absenţa metanului au arătat că temperatura începutului descompunerii ozo-

nului, la un timp de contact dat, corespunde cu începutul descompunerii ozonului şi începutul formării produselor de reacţie, în condiţiile efectuării reacţiei de oxidare a metanului.

Acest fapt demonstrează că reacţia de oxidare a metanului apare numai în momentul începutului descompunerii termice a ozonului şi prin urmare, este provocată nu de ozon ci de produsele sale de descompunere. Pentru a verifica acest lucru, s-au efectuat experienţe identice în care s-a înlocuit metanul cu propan sau cu hidrogen. Aceste experienţe au arătat că în cazul propanului (fig. 5) ca şi în cazul

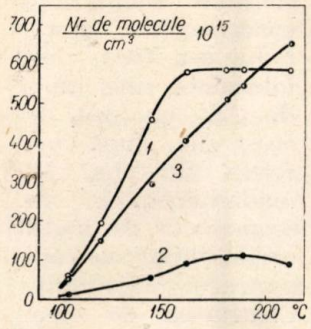


Fig. 5. Dependenţa de temperatură a descompunerii ozonului *(1)* şi randamentul global de peroxizi *(2)* şi global de aldehide *(3)* în reacţia de oxidare a metanului în prezenţă de ozon. Compoziţia amestecului $C_3H_8 : O_2 = 5 : 3$. Ozon în amestecul iniţial = 1,2 %; timp de contact = 4;8 s.

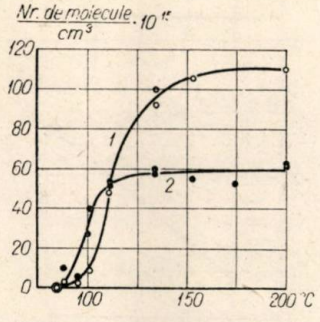


Fig. 6. Dependenţa de temperatură a descompunerii ozonului *(1)* şi formarea apei *(2)* în reacţia de oxidare a hidrogenului în prezenţa ozonului. Compoziţia amestecului $H_2 : O_2 = 1:1$. Ozon în amestecul iniţial = 0,41 %; timp de contact 21 s.

oxidării hidrogenului (fig. 6) are loc aceeaşi coincidenţă a începutului descompunerii ozonului şi începutul reacţiei de oxidare.

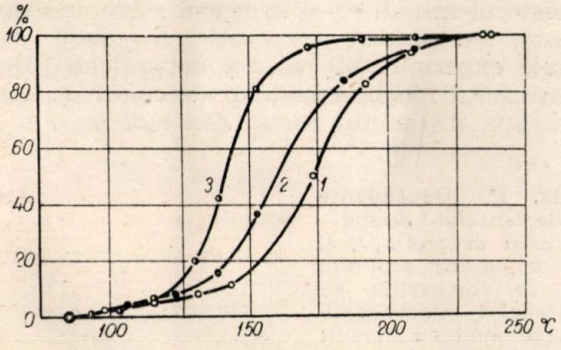


Fig. 7. Dependenţa de temperatură a descompunerii ozonului în diferite amestecuri gazoase:
1 – în oxigen curat; *2* – 50% metan şi 50% oxigen; *3* – 50% hidrogen şi 50% oxigen; timp de contact 21 s.

Într-o altă serie de experienţe (fig. 7) s-a arătat că, indiferent de compoziţia amestecului, începutul descompunerii ozonului se păstrează constant.

Coincidenţa începutului descompunerii ozonului şi începutul reacţiei de oxidare în fază gazoasă a fost de asemenea semnalat de S. I. Pşejeţchi şi colaboratorii [37] în cazul butanului.

Pe baza acestor date noi am tras concluzia [32], [33], [38], [39] că reacţia de oxidare este iniţiată nu de moleculele de ozon, ci probabil de atomii de oxigen care se formează prin descompunerea termică a ozonului.

Cinetica formării produselor din reacţia de oxidare a metanului în prezenţa de oxigen

Cinetica formării hidroperoxidului de metil pentru amestecuri de diferite compoziţii este reprezentată în fig. 8. Aceste date s-au obţinut la $T = 150°C$ şi la un conţinut de ozon de 0,33%. Din fig. 8 se vede că în aceste condiţii avem de a face cu o dependenţă liniară între hidroperoxidul de metil şi timpul de contact.

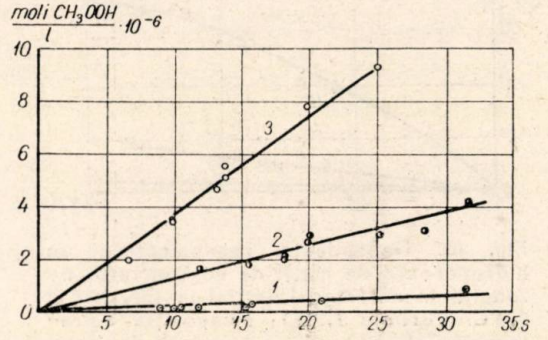


Fig. 8. Cinetica formării hidroperoxidului de metil la 150°C pentru diferite amestecuri metan-oxigen:
1 – $CH_4 = 10\%$ şi $O_2 = 90\%$; *2* – $CH_4 = 50\%$ şi $O_2 = 50\%$; *3* – $CH_4 = 90\%$ şi $O_2 = 10\%$. Ozon în amestecul iniţial = 0,33%.

Viteza de descompunere a ozonului şi formarea formaldehidei în acest interval de timp a rămas de asemenea constantă. Cu ridicarea temperaturii, viteza de formare a ozonului creşte şi corespunzător creşte şi viteza reacţiei de oxidare. Fig. 9 reprezintă cinetica acumu-

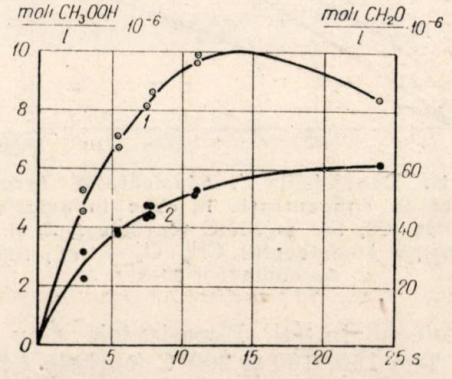


Fig. 9. Cinetica formării hidroperoxidului de metil *(1)* şi formaldehidei *(2)* la 220°C, Compoziţia amestecului $CH_4 : O_2 = 1 : 1$. Ozon în amestecul iniţial = 0,108%.

lării hidroperoxidului de metil (curba *1)* şi a formaldehidei (curba *2)* obţinute la $T = 220°C$. Conţinutul de ozon în amestecul iniţial a fost de 0,108%. În aceste condiţii, ozonul se descompune complet în 10—15 s, iar dependenţa liniară se păstrează numai la începutul reacţiei şi creşterea timpului de contact în zona de reacţie activitatea catalitică a ozonului scade.

Micşorarea concentraţiei în peroxizi observată după 10—15 s se poate explica prin descompunerea acestora.

Dependenţa randamentului produselor de reacţie de concentraţia ozonului în amestecul iniţial

O serie aparte de experienţe s-au efectuat cu scopul elucidării dependenţei randamente-

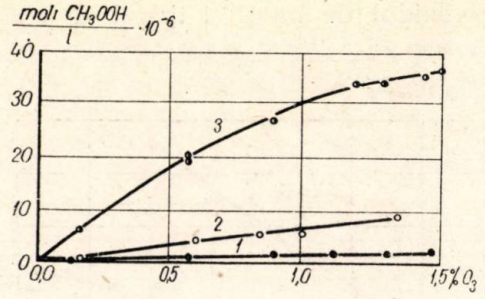


Fig. 10. Dependenţa randamentului în hidroperoxid de metil de concentraţia ozonului în amestecul iniţial la 150, 180 şi 200°C (curbele *1,2,3,)*; compoziţia amestecului $CH_4 : O_2 = 1 : 1$; timp de contact = 21 s.

lor de hidroperoxid de metil (fig. 10) şi de formaldehidă (fig. 11) de concentraţia ozonului

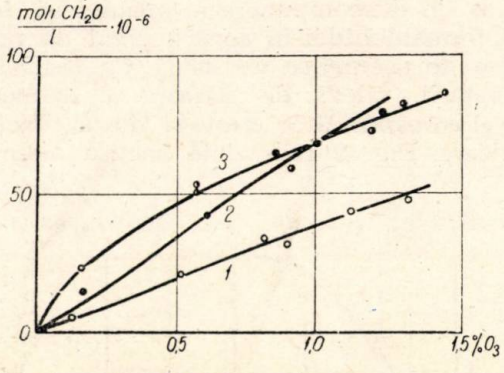


Fig. 11. Dependenţa randamentului formaldehidei de concentraţia în ozon în amestecul iniţial la 150, 180 şi 300°C (curbele *1, 2,* şi *3)*; compoziţia amestecului $CH_4 : O_2 = 1 : 1$; timpul de contact = 21 s.

în amestecul iniţial. Experienţele s-au efectuat de $T = 150$, 180 şi 200°C (curbele *1,2* şi *3*). Din figuri se vede că la $T = 150$, 180°C randamentele produselor cresc liniar cu mărirea concentraţiei ozonului pînă la 1,5%. La temperatură mai înaltă (200°C) dependenţa liniară nu mai este respectată. Datorită acestui fapt, experienţele s-au efectuat în domeniul dependenţei liniare la $T = 150°C$.

Dependenţa randamentului hidroperoxidului de metil de compoziţia amestecului $CH_4 - O_2$

a) **Influenţa metanului**

Influenţa metanului asupra randamentelor în hidroperoxid de metil s-a studiat prin două procedee. În primul caz, în amestecul gazos iniţial, conţinutul de O_2 şi O_3 s-a păstrat constant. Schimbarea concentraţiei metanului s-a făcut prin înlocuirea unei părţi de CH_4 cu azot. În acest caz, după cum reiese din fig. 12, randamentul în hidroperoxid de metil creşte liniar cu concentraţia metanului. Cantitatea de ozon descompusă în aceste experienţe, după cum se vede din porţiunea superioară a graficului, a rămas practic constantă.

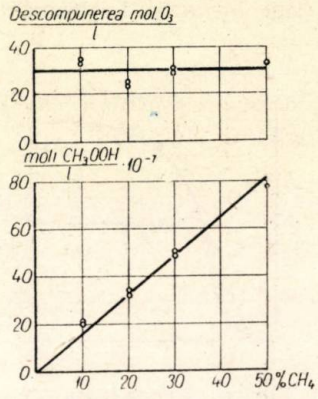


Fig. 12. Dependenţa randamentului hidroperoxidului de metil şi descompunerii ozonului de conţinutul de metan în amestecul iniţial; temperatura 150°C; amestec iniţial $O_2 = 50\%$; $(CH_4 + N_2) = 50\%$; ozon în amestecul iniţial = 1,08%.

În cel de-al doilea caz, experienţele s-au efectuat astfel încît pentru micşorarea concentraţiei metanului, ultimul s-a înlocuit cu oxigen. În acest fel, în toate experienţele concentraţia metanului şi a oxigenului nu au rămas constante. Concentraţia ozonului în amestecul iniţial, ca şi în prima serie de experienţe, s-a păstrat constantă. În acest caz, datele experimentale asupra dependenţei randamentului hidroperoxidului de metil de concentraţia metanului nu se situează pe o linie

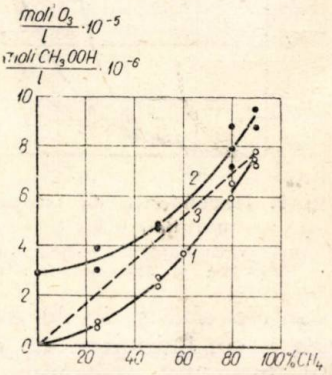


Fig. 13. Dependenţa randamentului hidroperoxidului de metil *(1)* şi descompunerii ozonului *(2)* de compoziţia amestecului metan-oxigen (metanul s-a înlocuit cu oxigen); curba *(3)* randamentul hidroperoxidului de metil cu corecţia asupra ozonului descompus; temperatura 150°C. Ozon în amestecul iniţial = 0,28%; timp de contact 21 s.

dreaptă (fig. 13, curba *1*). După cum se vede din curba *2*, cantitatea de ozon descompus în acest caz nu a rămas constantă. Totuşi, dacă

valorile experimentale ale randamentelor în peroxizi le-am aduce la un consum constant de ozon (de exemplu, la o cantitate de ozon descompus corespunzătoare amestecului 90% metan şi 10% oxigen) se observă aceeaşi dependenţă liniară a randamentului de peroxid de concentraţia metanului (curba *3*), care s-a obţinut şi în condiţiile experienţei anterioare (fig. 12).

b) **Influenţa oxigenului**

În fig. 14 (curba *1*), este trecută dependenţa randamentului hidroperoxidului de metil de concentraţia oxigenului. Experienţele din

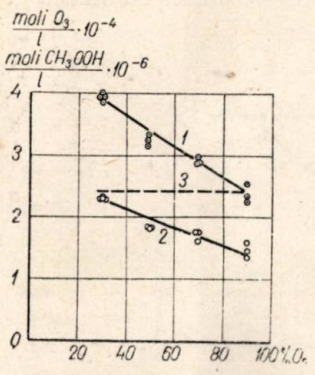


Fig. 14. Dependenţa randamentului hidroperoxidului de metil *(1)* şi descompunerii ozonului *(2)* de concentraţia oxigenului în amestec iniţial (oxigenul s-a înlocuit cu ozon) la un conţinut constant de metan de 10%. Curba *(3)* – randamentul hidroperoxidului cu corecţia asupra ozonului descompus. Temperatura 150°C. Ozon în amestecul iniţial = 0,3%; timp de contact = 21 s.

această serie s-au efectuat la un timp de contact constant (21 s) şi la un conţinut de metan în amestecul iniţial de 10%.

În toate experienţele, prin ozonizator s-a trecut o cantitate constantă de oxigen (3% din curentul total de gaze) care a asigurat un conţinut de ozon de 0,3%. Cealaltă parte, de 60%, din amestec a fost un amestec de oxigen şi azot care în diferite experienţe a avut un procent diferit, ceea ce a permis să se studieze influenţa oxigenului asupra randamentului de hidroperoxid de metil într-un diapazon de concentraţie a oxigenului de la 30 la 90%.

Dependenţa obţinută are la prima vedere un caracter ciudat — cu mărirea concentraţiei oxigenului la un conţinut constant de metan — randamentul hidroperoxidului de metil la început descreşte. Caracterul analog al curbei se poate explica prin aceea că, cantitatea ozonului descompus nu rămîne constant în diferitele experienţe. Cu micşorarea concentraţiei de oxigen sau — ceea ce este acelaşi lucru — cu mărirea concentraţiei de azot în amestecul iniţial, se observă o creştere a cantităţii de ozon descompus.

În acest caz, trebuie subliniat că ultimul fenomen se produce, atît în prezenţa reacţiei de oxidare, cît şi în absenţa ei. În condiţii identice cantitatea ozonului descompus în ambele cazuri este practic aceeaşi.

Dacă valorile experimentale ale randamentului în hidroperoxid reprezentate în fig. 14 s-ar raporta asupra cantităţii de ozon ce se descompune (de exemplu, raportat asupra amestecului ce conţine 90% oxigen), atunci se obţine o dependenţă reală a randamentului în peroxid, de concentraţia oxigenului în amestecul iniţial (curba *3*, fig. 14), care arată că concentraţia oxigenului în domeniul dat nu influenţează asupra randamentului în hidroperoxid de metil.

Datele prezentate în fig. 13 şi 14 sînt o dovadă că reacţia de oxidare la temperaturi joase a hidrocarburilor, în prezenţa unor mici adaosuri de ozon, este iniţiată nu de ozon ci de atomii de oxigen care se formează prin descompunerea termică. Aceasta se vede din faptul că randamentul în peroxizi nu este proporţional cu întreaga cantitate de ozon introdusă în amestecul de reacţie, ci numai cu cantitatea de ozon ce se descompune.

Schimbarea vitezei de descompunere a ozonului în funcţie de compoziţia amestecului, observată în aceste experienţe, a fost semnalată de asemenea de o serie de alţi autori [40—42]. Influenţa unui gaz oarecare asupra vitezei de descompunere a ozonului se caracterizează prin mărimea denumită „eficienţă". Această valoare defineşte raportul vitezei descompunerii ozonului în gazul dat de viteza sa de descompunere în oxigen. Astfel, o serie de autori au găsit pentru azot gradul de eficienţă 2—4. Din datele autorilor (din panta curbei *2*, fig. 14) valoarea aceasta s-a găsit a fi egală cu 2,3.

Din datele experimentale (fig. 12) se poate trage concluzia că eficienţa metanului asupra vitezei de descompunere a ozonului este apropiată de eficienţa azotului. Aceasta reiese din faptul că înlocuind metanul cu azot, cantitatea de ozon descompus, rămîne constantă.

Experienţe cu adaosuri de oxizi de azot în amestecul de reacţie

Pentru identificarea directă a atomilor de oxigen în zona de reacţie s-a utilizat metoda lui G h e i d o n [43], care se bazează pe reacţia oxigenului atomar cu oxidul de azot, după reacţia :

$$O + NO \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

în urma căreia apare o luminişcenţă caracteristică galben-verde, după care se observă prezenţa atomilor de oxigen.

Pentru efectuarea acestor experienţe, în vasul de reacţie ce se găseşte în cuptorul tubular s-a montat o capilară de sticlă prin care s-a introdus oxid de azot din gazometru în zona de reacţie. Pentru observarea acestei luminişcenţe, cuptorul tubular a avut pe toată lungimea sa o pantă îngustă.

În cazurile în care s-a trimis oxid de azot în amestecul de reacţie la temperatură mai mică de temperatura începerii reacţiei, s-a

observat la ieşirea gazului din capilară o slabă luminişcenţă sub forma de con fără importanţă.

Cu ridicarea temperaturii, intensitatea luminişcenţei a crescut puţin. Dacă însă oxidul de azot este introdus la temperatura la care se observă reacţia de oxidare a hidrocarburii sau la temperatura la care are loc descompunerea rapidă a ozonului, luminişcenţa are loc în tot volumul de reacţie. Un fenomen similar s-a observat atît în condiţiile reacţiei de oxidare cît şi în condiţiile descompunerii ozonului în oxigen curat.

Pe baza schimbării valorii şi intensităţii zonei de luminişcenţă, în cazul cînd se observă descompunerea intensă a ozonului se poate afirma că are loc formarea unei cantităţi importante de atomi de oxigen.

Prezenţa unei mici zone luminoase, în cazul temperaturilor joase, se poate explica printr-o încălzire locală care se obţine din reacţia

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2 + q_2.$$

Datorită căldurii, care se degajă în acest volum redus, este perfect posibilă o oarecare descompunere a ozonului şi formarea de atomi de oxigen şi prin urmare, şi formarea torţei luminoase.

Din datele experimentale obţinute de autori rezultă că ozonul este numai purtătorul atomilor de oxigen, care iniţiază oxidarea metanului şi a altor hidrocarburi. La o concluzie analogă au ajuns de asemenea S. I. P ş e j e ţ k i şi c o l a b o r a t o r i i [44] în studiul influenţei ozonului în limitele de aprindere ale unei serii de hidrocarburi.

Datele experimentale asupra cineticii formării de hidroperoxid de metil şi formaldehidă, expuse în lucrarea de faţă, pot fi bine descrise considerînd că oxidarea la temperatură joasă a metanului iniţiată cu ozon se produce după următorul mecanism de reacţie:

$$O_3 + H \longrightarrow O_2 + \dot{O} + H \qquad (0)$$

$$\dot{O} + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H \qquad (0)$$

$$\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3O\dot{O} \qquad (1)$$

$$CH_3O\dot{O} + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3 \qquad (2)$$

$$CH_3O\dot{O} \longrightarrow CH_2O + \dot{O}H \qquad (3)$$

$$\dot{O}H + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H_2O \qquad (4)$$

$$CH_3O\dot{O} \longrightarrow \text{descompunere} \qquad (5)$$

Utilizînd metoda concentraţiilor staţionare nu este greu pe baza schemei propuse să se obţină o expresie a vitezei de formare a hidroperoxidului de metil şi formaldehidă:

$$\frac{d[CH_3OOH]}{dt} = \frac{K_0K_2}{K_5}(O_3)(M)(CH_4) \qquad (I)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = \frac{K_0K_2}{K_5}(O_3)(M) \qquad (II)$$

Din aceste expresii rezultă că viteza de formare a hidroperoxidului de metil trebuie să fie proporţională cu concentraţia metanului şi cantitatea de ozon descompusă şi nu trebuie să depindă în limite largi de concentraţia oxigenului iniţial. Viteza de formare a formaldehidei, dup cum rezultă din ecuaţia (II), este funcţie numai de ozonul descompus şi nu trebuie să depindă de concentraţia gazelor de reacţie. După cum s-a văzut mai sus, datele experimentale sînt în concordanţă totală cu cerinţele ce reies din mecanismul de reacţie.

De asemenea, concordante cu schema dată sînt rezultatele obţinute prin oxidarea metanului prin sensibilizarea fotochimică cu mercur.

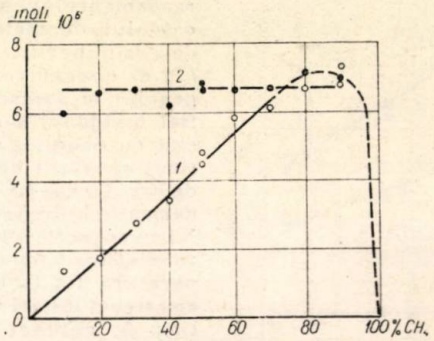


Fig. 15. Dependenţa randamentului în hidroperoxid de metil *(1)* şi formaldehidă *(2)* de concentraţia mentanului în amestecul iniţial în reacţia de oxidare fotochimică a metanului. Temperatura 230°C; timp de contact 6,6 s.

Din fig. 15 se vede că randamentul în hidroperoxid de metil este proporţional cu concentraţia metanului, în timp ce randamentul în formaldehidă nu depinde nici de concentraţia în oxigen, nici de concentraţia în metan.

În acest fel, cercetările autorilor arată că oxidarea metanului la iniţiere cu ozon nu constituie o excepţie ci confirmă concluzia generală că, independent de natura iniţiatorului, oxidarea la temperatură joasă a hidrocarburilor are caracter în lanţ şi suportul lanţului îl constituie radicalii alchilici şi peroxidici.

BIBLIOGRAFIE

1. N a l b a n d i a n A. B., V o e v o d s k i V. V., Mecanismul de oxidare şi ardere a oxigenului, Ed. Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. 1949.
2. S e m e n o v N. N., Despre cîteva probleme ale cineticii chimice şi capacităţii de reacţie, Ed. Acad. de Ştiinţe, 1958.
3. H a r t o k P., K o p s c h U., Z. phys. Chem. (B)*12*, 327, 1931.
4. M a r e k L. F., Ind. Eng. Chem. *44*, 2044, 1952.
5. N a l b a n d i a n A. B., Jurn. Fiz. Him., 22, 1433, 1948.
6. N a l b a n d i a n A. B., DAN, SSSR *60*, 607, 1948.
7. N a l b a n d i a n A. B., DAN, SSSR *66*, 413, 1959.
8. F o k N. V., B e r e s l a v s k i m B. B., N a l b a n d i a n A. B., S t e r n V. I., DAN, SSSR *67*, 499, 1949.

9. Fok N. V., Nalbandian A. B., DAN SSSR *85*, 1033, 1952.
10. Fok N. V., Nalbandian A. B., DAN SSSR *86*, 589, 1952.
11. Fok N. V., Nalbandian A. B., DAN SSSR *89*, 125, 1953.
12. Fok N. V., Nalbandian A. B., Culegere: „Problemele cineticii chimice, a catalizei şi capacităţii de reacţie", Edit. Acad. de Ştiinţe U.R.S.S., pag. 219, 1955.
13. Grey J. A., J. Chem. Soc. 3150, 1952.
14. Poroikova A. I., Voevodski B. V., Nalbandian A. B., Jurn. Fiz. Him. *33*, 1936, 1952.
15. Kleimenov N. A., Nalbandian A. B., DAN, SSSR, *124*, 119, 1959.
16. Schönbein Ch. F., J. prakt. Chem. *105*, 230, 1868.
17. Otto M. M., Ann. Chim. Phys. *13*, 108, 1898.
18. Drugman J., J. Chem. Soc. *89*, 939, 1906.
19. Wheeler T. S., Blair W. E., J. Chem. Soc. *41*, 331, 1922.
20. Elworty R. T., Trans. Roy. Soc. Can. *17*, 93, 1922.
21. Riesenfeld E. H., Guriau D., Z. phys. Chem. A *139*, 169, 1928.
22. Briner E., Carceller J., Helv. Chim. Acta *18*, 937, 1935.
23. Blair E., Wheeler T. S., J. Soc. Chem. Ind. *41*, 303, 1922.
24. Canceller J., Fernandez, Anal. fis. quim. *36*, 253, 1940.
25. Bone W. A., Drugman J., Proc. Chem. Soc. *20*, 127, 1904.
26. Briner E., Djabri E., Paillard H., Helv. Chim. Acta *21*, 95, 1938.
27. Norrish R. G. W., Proc. Roy. Soc. A *150*, 36, 1935.
28. Ioffe I. I., Levici S. I., Kromici I. G., Jurn. Fiz. Him. *28*, 1955, 1956.
29. Glarence C., Schubert C. C., Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. *24*, 919, 1956.
30. Schubert C. C., Pease R. N., J. Chem. Phys. *78*, 2044, 1956.
31. Glarence C., Schubert C. C., Pease R. N., J. Am. Chem. Soc. *78*, 5553, 1956.
32. Kleimenov N. A., Antonova I. N., Markevici A. M., Nalbandian A. B., Jurn. Him. Fiz. *30*, 794, 1956.
33. Kleimenov N. A., Antonova I. N., Markevici A. M., Nalbandian A. B., Jurn. Him. Fiz. *54*, 321, 1957.
34. Volman D. H., J. Chem. Phys. *14*, 707, 1946.
35. Kaştanov L. I., Oleşciuk O. N., Jurn. Obşc. Him. *7*, 839, 1937.
36. Gulęaeva A. I. ş.a., Analiza produselor industriei de polivinil din alcool etilic după metoda lui C. V. Lebedev. Goshimizdat M., — L., 1950.
37. Slavinkaia N. A., Kameneţkaia S. A., Pşejeţki S. I., Jurn. Fiz. Him. *33*, 271, 1959.
38. Kleimenov N. A., Nalbandian A. B., DAN, SSSR, *122*, 103, 1958.
39. Kleimenov N. A., Nalbandian A. B., DAN, SSSR, *22*, 420, 1958.
40. Riesenfeld E. H., Wassmuth E., Z. phys. Chem. *143 A*, 397, 1929.
41. Grath D. W., Norrish R. G. W., Proc. Roy. Soc. *A 242*, 265, 1957,
42. Harteck P., Dondes S., J. Chem. Phys. *26*, 1734, 1957.
43. Gheidon A., Spectroscopia şi teoria arderii, Ed. pt. literatura străină, Moscova, pag. 139, 1959.
Pankratov V. A., Pjeşeţki S. I., Jurn. Fiz. Him. *32*, 1605, 1958.
Rieche A., T. Hitz. Ber. *62*, 2468, 1929.
44. Kameneţkaia S. A., Pşejeţki S. I., Slovinskaia N. A., Jurn. Fiz. Him. *32*, 2430, 1958.

Industria chimică va continua să se dezvolte în domeniul petrochimiei, pe baza resurselor naturale existente în ţară, în scopul realizării unui larg sortiment de chimicale necesare industriei şi agriculturii.

În cadrul complexului petrochimic Borzeşti se va pune în funcţiune o uzină de cauciuc sintetic cu o capacitate anuală de circa 50 000 tone folosind gazele petroliere.

Din Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960–1965.

COMPORTAREA CAUCIUCULUI SINTETIC BUTADIEN-STIRENIC „RECE" ŞI „MOALE" ÎN AMESTECURI DE CAUCIUC DESTINATE FABRICĂRII ANVELOPELOR

Ing. T. Volintiru

Creşterea continuă a consumului de cauciuc şi caracterul limitat al producţiei de cauciuc natural au impus realizarea cauciucului pe cale sintetică. Premisele rezolvării acestei probleme au fost preconizate de o serie de savanţi sovietici [1,2]. Astfel, industria cauciucului sintetic a progresat rapid, raportul între cauciucul natural şi cel sintetic schimbîndu-se de la an la an [3].

Dintre copolimerii de cauciuc care au cea mai mare utilizare, se remarcă în mod deosebit cei ai butadienei cu stirenul, producţia şi consumul acestui tip de cauciuc depăşind cu mult producţia celorlalte tipuri [4].

Utilizarea cauciucului sintetic copolimer butadien-stirenic s-a extins în toate ramurile industriei de cauciuc, cea mai mare consumatoare fiind însă industria de anvelope, unde

proporţia acestuia a depăşit în ultimi ani chiar procentul de folosire a cauciucului natural [5].

Consideraţii structurale

Copolimerii de butadien-stiren sînt alcătuiţi din patru tipuri de unităţi structurale [6], în diferite proporţii şi anume 1—4 trans-polibutadiene, 1—4 cis-polibutadiene, 1—2 polibutadiene şi polistiren.

Neuniformitatea structurii chimice a copolimerului butadienei cu stirenul are drept cauze principale :

— Nesimetria repartizării grupărilor de stiren în lanţul copolimerului.

— Existenţa grupărilor vinilice în poziţiile „cis" şi „trans".

— Poziţia variabilă a dublelor legături.

— Distanţa mare între lanţurile polimerului datorită grupărilor stirenice şi vinilice de dimensiuni mai mari decît cele metilice din poliizopren.

— Structura amorfă, evidenţiată de studii röntgenografice.

— Legături transversale între lanţurile polimerului, care se remarcă prin solubilitatea incompletă a acestui tip de cauciuc (conţinut în fracţiune gel variabilă şi mare).

Urmarea imediată a acestei structuri inferioare în comparaţie cu cauciucul natural este concretizată prin următoarele inconveniente :

— slabă rezistenţă la tracţiune ;

— rezistenţă scăzută la temperaturi ridicate;

— tendinţă de fisurare în cazul deformaţiilor repetate, ca în cazul anvelopelor ;

— capacitate mică de lipire ;

— slaba rezistenţă a vulcanizatelor nesarjate ;

— elasticitate scăzută datorită unei flexibilităţi reduse a catenei.

Ameliorarea însuşirilor arătate mai sus, în cazul cauciucului butadien-stirenic polimerizat „la cald" (+ 50°C) s-a realizat prin şarjarea sa cu negru de fum de diferite tipuri.

Pe lîngă această însă s-au depus mari eforturi pentru îmbunătăţirea calităţii cauciucului propriu-zis, acţionîndu-se după cum era de aşteptat asupra procesului de polimerizare.

Unul din factorii care a atras atenţia cercetătorilor şi tehnologilor din industria de sinteză a cauciucului a fost temperatura de polimerizare prin ale cărei modificări s-au înregistrat rezultatele pozitive ; în acest sens s-au efectuat multiple studii importante.

Realizarea practică a procesului de polimerizare la temperaturi joase a devenit posibilă mai ales prin folosirea sistemelor de oxido-reducere („redox") care permit o iniţiere mult mai activă, ca urmare a radicalilor ce se formează în urma reacţiei dintre oxidant şi reductor şi care constituie iniţiatorii reacţiei de polimerizare. În felul acesta creşte viteza de iniţiere, respectiv reacţia de polimerizare devenind posibilă realizarea sa la temperaturi scăzute [7].

1. *Macrostructura* (greutatea moleculară). Între proprietăţile mecanice şi greutatea moleculară a unui polimer există o strînsă legătură, proprietăţile caracteristice pentru elastomeri ca rezistenţa la tracţiune şi elasticitatea, manifestîndu-se de la o anumită valoare a greutăţii moleculare, crescînd apoi rapid cu aceasta [8].

Repartizarea greutăţii moleculare joacă un rol foarte important în proprietăţiile mecanice ale polimerilor, deoarece variaţia acestora exprimă mai just decît greutatea moleculară medie, caracteristicile fizico-mecanice ale polimerilor [9, 10].

Studiindu-se comparativ repartizarea greutăţii moleculare a cauciucului sintetic copolimer butadien-stiren polimerizat la +50°C şi +5°C, s-a găsit că reducerea temperaturii contribuie la obţinerea unor polimeri care conţin o cantitate mult mai mică de fracţiuni cu grad redus de polimerizare, greutăţi moleculare mai uniforme şi curbe diferenţiale de repartizare a greutăţii moleculare care au maximele în domeniul gradelor de polimerizare mai mari [11] conform fig. 1. Prin modificarea reţetei polimerizării la +5°C, în sensul introducerii în sistem a unor cantităţi mai mici de regulator şi inhibitor, curba de repartizare se îmbunătăţeşte (fig. 2).

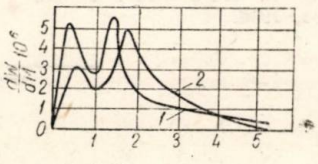


Fig. 1.

Repartizarea greutăţii moleculare a cauciucului butadien stirenic.
1 — epruveta obţinută la + 50°C ; *2* — epruveta obţinută la + 5°C

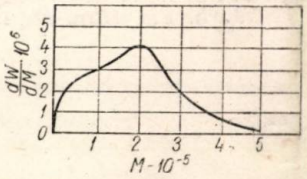


Fig. 2.

Curba de repartizare a cauciucului butadien stirenic obţinut la + 50°C cu reţeta modificată.

2. *Microstructura* concretizată prin structura chimică, configuraţia spaţială, aşezarea reciprocă şi alternanţa mohomerilor de bază ce formează catena moleculară a polimerului, reprezintă factorul primordial în proprietăţile fizico-mecanice ale elastomerilor.

Pentru realizarea unei microstructuri uniforme, în care să predomine una din configuraţile arătate mai sus, s-a recurs la scăderea temperaturii de polimerizare, încercările fiind efectuate cu o gamă largă de temperaturi.

Rezultatele au arătat că temperatura de polimerizare, în cazul cauciucului butadien-stirenic, are o influenţă redusă asupra procentajului de butadien-adiţionat în poziţia 1—2. Cu scăderea temperaturii de polimerizare

crește procentajul configurației 1—4 trans și scade 1—4 cis.

Modificarea proprietăților fizice ale transpolibutadienelor, în sensul creșterii valorilor indicilor fizico-mecanici ale amestecurilor șarjate și neșarjate, se datoresc parțial unei interacțiuni mai mari între lanțurile moleculare, pe măsură ce se atinge configurația trans 100%.

În ceea ce privește cristalizarea, fenomen despre care se spune că nu se observă la polimerii și copolimerii de butadienă și a cărei prezență se știe că are corespondență cu proprietățile fizico-mecanice ale cauciucurilor naturale și sintetice, s-a arătat că se poate obține în condiți favorabile la polimerii preparați la temperatură joasă.

Cristalizarea nu poate fi observată dacă temperatura de polimerizare este 60°C. În cazul polimerizării la 50°C o cantitate mică de stiren legat (2—6%) inhibează complet cristalizarea. Această limită este în jurul a 15—18%

Tabela 1

Temperaturi polimerizare, °C	50	40	30	20	5	—10	—18
Temperatura camerei							
Rezistența la rupere, kg/cm²	201	232	220	260	250	256	222
Alungire la rupere, %	560	540	640	590	600	600	540
Numărul probelor	82	13	5	7	78	31	13
Modul la 300%, kg/cm²	82	95	78	100	92	89	103
Numărul probelor	81	13	5	7	75	31	13
Temperatura 94—100 °C							
Rezistența la rupere, kg/cm²	83	—	90	111	101	116	111
Menținere, %	42	—	44	45	42	45	48
Alungire la rupere, %	345	—	375	370	370	445	385
Menținere, %	62	—	58	62	62	73	73
Numărul probelor	26	—	1	2	17	17	10
Îmbătrînire la 24 ore, 100 °C							
Rezistența la rupere, kg cm²	181	197	202	230	223	226	188
Menținere, %	91	85	100	94	90	87	96
Alungire la rupere, %	360	350	410	400	390	440	410
Menținere,%	64	65	63	67	63	73	76
Numărul probelor	40	9	2	7	31	12	2
Modul la 300%, kg/cm²	32	36	—	35	39	34	—
Numărul probelor	39	8	—	5	33	12	—
Histerezis							
Dezvoltarea relativă a căldurii	100	96	108	78	93	89	72
Numărul probelor	54	9	1	7	41	21	13
Media rezistenței la rupere							
Anvelope de turism	100	111	103	120	119	123	—
Anvelope de camion	100	107	—	132	121	127	—
Media generală	100	108	103	126	119	126	—
Numărul probelor *)	54	3	2	6	64	100	—

*) Fiecare probă este media a trei și în unele cazuri ale patru anvelope.

Observații: Valorile rezistențelor la rupere și ale modulilor au fost transformate de la lb/inc² la kg/c.n².

la 5°C și în jurul a 30% în cazul polimerizării la temperaturi foarte scăzute [6].

Reducerea continuă a temperaturii de polimerizare de la 50°C la valori negative afectează liniar proprietățiile polimerului cu temperatura după cum se vede în tabela 1 [12].

Se observă în toate cazurile creșterea valorilor rezistențelor la rupere odată cu scăderea temperaturii de polimerizare, probele la temperaturi ridicate de 94—100°C și după îmbătrînire, indicînd de asemenea pierderi mai mici ale indicilor fizico-mecanici pentru cauciucul polimerizat la temperaturi reduse. De remarcat este dezvoltarea mai mică de căldură cu scăderea temperaturii de polimerizare.

În ceea ce privește rezistența la rulaj a anvelopelor, aceasta este superioară în cazul anvelopelor pe bază de cauciuc polimerizat la temperaturi scăzute.

Utilizarea cea mai frecventă a cauciucurilor sintetice copolimeri butadien-stirenice fiind cea pentru fabricarea benzilor de rulare a anvelopelor, se prezintă în tabela 2 superioritatea tipului de cauciuc polimerizat la 5°C față de cel polimerizat la 50°C.

Tabela 2

Rezistența la rupere la 20 °C, 100 °C și după îmbătrînire 24 ore 100 °C	15—22%
Rezistența la întindere	8—10%
Rezistența probelor neîmbătrînite	37%
Rezistența probelor îmbătrînite (24 ore la 100 °C)	30%
Rezistența la uzură	18%
Durabilitatea benzilor de rulare la anvelope	15%
Elasticitatea	7%
Comportarea la căldură	10%

Cauciucul copolimer butadien-stirenic polimerizat la 5°C, atît în amestecuri neșarjate cît mai ales în amestecuri șarjate este net superior celui polimerizat la 50°C și în ceea ce privește anumite proprietăți se poate compara chiar cu cauciucul natural, fapt evidențiat de tabela 3 [9].

Tabela 3

Indici fizico-mecanici	Cauciuc natural	GRS polimerizat la 50 °C	GRS polimerizat la 5 °C
Amestec neșarjat			
Rezistenta la rupere (temperatura camerei kg/cm²)	147	14	18
Alungire la rupere (temperatura camerei), %	800	310	400
Rezistența la sfîșiere (la 95°C), kg/cm²	18	0,28	0,35
Amestec șarjat cu 50 p greutate EPC			
Rezistența la rupere, kg/cm²			
— la temperatura camerei	287	203	266
— la 94°C	217	77	105
Alungirea la rupere, %			
— la temperatura camerei	600	600	650
— la 94°C	680	480	550
Pierderi la abraziune, unghi	6,5	5,8	7,8

Copolimerizarea la temperatura joasă a cauciucului sintetic a căpătat o mare dezvoltare în ţările mari producătoare de cauciuc ca U.R.S.S. şi S.U.A., acest nou procedeu fiind un sprijin hotărîtor în realizarea tipurilor de cauciuc butadien-stirenice cu ulei, cu negru de fum, cu ulei şi negru de fum şi altele.

Faptul că noile fabrici care se construiesc în toate ţările ce-şi dezvoltă industria de cauciuc sintetic au la bază procedeul „la rece" este cea mai elocventă dovadă a importanţei ce se acordă noii tehnologii din punct de vedere tehnico-economic.

Partea experimentală

În scopul confirmării celor arătate anterior s-a executat un studiu la nivelul încercărilor de laborator, care apoi a fost concretizat în fază de fabricaţie industrială, utilizîndu-se două sorturi de cauciuc sintetic copolimer butadien-stirenic „rece" şi „moale", unul denumit Buna Hüls-150 şi altul Europren-1 500, ambele importate pentru prima dată, în cantităţi mai mari, în ţara noastră în prima parte a anului 1959.

Datorită plasticităţii lor avansate, 500—700 grame Defo, nu mai necesită operaţia preliminară de depolimerizare termo-oxidativă, ceea ce reprezintă un mare avantaj tehnologic şi economic.

Trecîndu-se peste probele tehnice, studiul s-a axat pe realizarea de amestecuri destinate elementelor celor mai importante ale anvelopei, care se pretează în a avea în conţinutul lor cantităţi cît mai mari de cauciuc sintetic, acestea fiind banda de rulare şi compoziţia pentru gumarea cordului.

1. *Amestecuri pentru bandă de rulare pe bază de cauciuc sintetic Buna Hüls 150 şi Europren 1 500 în comparaţie cu SKS-30.* Banda de rulare a anvelopelor are rolul de a proteja carcasa contra deteriorărilor, de a transmite efortul de tracţiune şi frînare, de a mări aderenţa la şosea şi de a absorbi şi atenua şocurile cauzate de ondulaţiile terenului.

Datorită acestui complex de funcţiuni, amestecurile de cauciuc destinate fabricării benzilor de rulare trebuie să posede caracteristici fizico-mecanice cu valori optime.

În executarea probelor, cauciucul SKS-30 a fost în prealabil depolimerizat la un Defo de circa 450—600 grame, utilizîndu-se următoarea reţetă (părţi în greutate) : cauciuc sintetic 100, oxid de zinc 5, plastifianţi (inclusiv stearina şi colofoniul) 14,5 negru de fum carbomet 30, Furnal R-300 30, antioxidant PBN (fenil-beta-naftilamina) 1, accelerator DM 0,6, accelerator D 0,6 şi sulf 2,0.

Pentru a avea o gamă variată de rezultate, dozele de negru de fum, în cadrul proporţiei de 60 s-au variat între ele astfel, carbomet/furnal R-300 : 40/10, 40/20, 50/10, 20/40.

Prepararea amestecurilor s-a făcut pe valţ de laborator.

Identificarea probelor este următoarea :

Carbomet/Furnal R-300	SKS-30	Buna Hüls-150	Europren 1500
	Proba nr.		
30/30	1	2	3
40/10	4	5	6
40/20	7	8	9
50/10	10	11	12
20/40	13	14	15

Indicii fizico-mecanici ai probelor vulcanizate 25 min la 154°C în presă de laborator, la presiunea de 80—120 kg/cm² sînt arătaţi în tabela 4.

Datele din tabela 4 conduc la următoarele observaţii :

Tabela 4

Proba/indici	Plasticitate DH/DB, g	Modul la 300% alungire, kg/cm²	Rezistenţa la rupere, kg/cm²	Alungire la rupere, %	Alungire remanentă la rupere, %	Duritate °Sh	Elasticitate %	Rezistnnţă la sfîşiere, kg/cm²	Pierderi abraziune	
									Schoper g/cm², km	Grasseli cm³/h, km
1	790/28	50	120	540	24	59	36	59	1,16	3,60
2	820/30	72	163	680	23	60	39	71	1,06	3,45
3	780/29	55	150	710	24	59	40	65	1,08	3,03
4	850/32	52	129	550	26	60	30	62	1,13	3,30
5	890/32	70	165	640	26	62	31	79	0,98	2,90
6	850/31	60	160	680	20	60	33	75	0,99	3,05
7	840/31	62	135	520	27	62	30	67	1,10	3,20
8	820/30	80	177	640	26	64	30	82	0,95	2,80
9	790/32	69	165	680	25	61	31	73	0,95	3,00
10	960/27	62	132	500	29	63	29	73	0,98	3,00
11	960/29	82	179	600	30	66	30	85	0,90	2,65
12	930/31	65	164	680	24	64	31	79	0,93	2,75
13	760/22	57	112	600	24	55	33	56	1,20	4,00
14	770/30	68	158	700	26	58	36	71	1,13	3,50
15	750/25	56	147	750	23	56	36	67	1,15	3,65

1. Plasticitatea celor trei categorii de amestecuri, în cadrul aceloraşi grupe de şarjă activă este sensibil egală, plasticitatea iniţială a

cauciucului şi ciclul de amestecare de lungă durată pe valţul de laborator producînd înglobarea în bune condiţii a ingredienţilor amestecului.

Nivelul valorilor DH/DE indică o bună prelucrare în celelalte faze ale fabricaţiei ca : preîncălzirea amestecurilor şi profilarea benzilor de rulare.

2. Odată cu trecerea la indicii fizico-mecanici reprezentînd modulul la 300% alungire şi rezistenţa la rupere, apare în mod net superioritatea amestecurilor conţinînd cauciuc sintetic butadien-stirenic polimerizat la „rece". Se remarcă astfel detaşat Buna Hüls-150 , Europrenul 1 500 situîndu-se între acesta şi SKS-30. Valorile mai mari ale sorturilor „rece" de cauciuc sintetic se menţin pentru toate cazurile probelor noastre ; o foarte mică excepţie se observă la Europren 1 500 pentru varianta 20/40 (carbomet/furnal R-300) acest lucru arătînd necesitatea dozării compoziţiilor pe baza acestui sort de cauciuc cu proporţii mai mari de negru de fum activ.

3. Alungirea remanentă în cazul de faţă la rupere, a cărei valoare este ştiut că determină tendinţa anvelopei la deformarea permanentă (creşterea dimensiunii ei exterioare în timpul exploatării) este de asemenea avantajoasă (mai mică) în cazul celor două sorturi de cauciuc experimentale.

4. Alungirea relativă la rupere, care reprezintă caracteristica auxiliară a elasticităţii (pe lîngă indicele de elasticitate), este de asemenea cu mult superioară în cazul cauciucurilor Buna Hüls-150 şi Europren 1 500, valorile cele mai convenabile înregistrîndu-se la cel din urmă. Acest lucru este un indiciu în plus asupra capacităţii superioare de prelucrare a amestecurilor de bandă de rulare pe bază de cauciuc sintetic „rece".

5) Ceilalţi indici, de o însemnătate specială pentru banda de rulare ca : duritatea, rezistenţa la sfîşiere şi mai ales rezistenţa la uzură, completează, prin valorile lor, superioritatea cauciucurilor sintetice probate.

Este necesar a se menţiona în acest caz că valorile optime s-au obţinut în cazul şarjelor active cu conţinut ridicat de negru de fum activ de canale, denumit carbomet.

Pentru reducerea condiţiilor de uzină s-a realizat şarja de amestecuri de circa 120 kg în malaxor de timp Banbury.

Prima operaţie, introducerea cauciucului, a necesitat un timp mai mare în cazul amestecului pe bază de SKS-30 pentru omogenizarea prealabilă a acestuia. De asemenea, în cazul celui cu Buna Hüls 150, timpul de amestecare a fost majorat pentru o plastifiere iniţială a amestecului în scopul asigurării unei înglobări mai eficace a ingredienţilor şi al realizării unei compoziţii cu o plasticitate finală care să permită o prelucrare fără riscuri.

Reducerea plastifierii cauciucului „rece" se realizează în ultimul timp cu ajutorul agenţilor chimici (peptizatori) [13].

Indicii fizico-mecanici ai probelor executate în fabricaţie au fost următorii :

Tabela 5

Indicii fizico-mecanici	Sortul de cauciuc conţinut în amestec		
	SKS-30	Buna Hüls 150	Europren 1 500
Plasticitate DH/DE	860/24	900/26	825/26
Modul la 300% alungire, kg/cm²	52	80	74
Rezistenţa la rupere, kg/cm²	122	176	168
Alungire la rupere, kg/cm²	530	620	660
Alungire remanentă la rupere, %	22	18	17
Duritate, Shore	60	62	60
Elasticitate pendul, %	39	44	46
Rezistenţa la sfîşiere, %	62	81	75
Rezistenţa la uzură cm³/h/km	3,6	2,9	3,2

Datele obţinute pentru amestecurile preparate în condiţii normale de fabricaţie, cu puţin superioare celor căpătate în laborator, datorită timpilor reduşi de lucru, confirmă observaţiile făcute anterior.

2. *Amestecuri pe bază de cauciuc, pentru gumarea cordului, cu conţinut de Buna Hűls 150 şi Europren 1 500 comparate cu SKS-30.* Carcasa reprezintă elementul principal de rezistenţă al anvelopei. În timpul rulajului în carcasă se produce o cantitate mare de căldură datorită deformaţiilor materialelor (cordului şi amestecului de cauciuc) ca urmare a pierderilor prin histerezis. Din această cauză amestecurile destinate gumării cordului trebuie să posede caracteristici fizico-specifice superioare.

Probele executate în cazul amestecurilor de carcasă se încadrează într-o gamă largă de încercări, de data aceasta elementul de sprijin fiind proporţia diferită de cauciuc natural şi cauciuc sintetic, pentru accentuarea punctului nostru de vedere, mergîndu-se pînă la realizarea de amestecuri de carcasă cu 100% cauciuc sintetic.

Reţeta de bază utilizată a fost următoarea (părţi în greutate) : cauciuc 100, oxid de zinc 5, plastifianţi (inclusiv activatori de vulcanizare şi adezivi), negru de fum (R-300) de furnale 30, antioxidant fenilbetanaftilamina 1,0, accelerator DM 0,6 D 0,4, dozele de sulf variind foarte puţin, funcţie de conţinutul de cauciuc natural de la 2,8 la 2,5.

Identificarea probelor este redată în tabela 6.

Realizarea amestecurilor pe valţul de laborator s-a efectuat în aceleaşi condiţii ca la cele de bandă de rulare.

Rezultatele probelor de laborator sînt redate în tabela 7.

Tabela 6

Cauciuc natural/cauciuc sintetic	SKS-30	Buna Hüls 150	Europren 1 500
	Proba nr.		
50/ 56	1	2	3
40/ 60	4	5	6
35/ 65	7	8	9
25/ 75	10	11	12
20/ 80	13	14	15
15/ 85	16	17	18
10/ 90	19	20	21
5/ 95	22	23	24
0/100	25	26	27

lucru şi elasticităţii, sînt de asemenea diferiţi, cei mai buni fiind aceia ai amestecurilor cu Europren 1 500.

4. În ceea ce priveşte rezistenţa la oboseală, la temperaturi ridicate şi aderenţă, valorile corespunzătoare amestecurilor conţinînd sorturile de cauciuc în studiu, sînt superioare, între primele două fiind diferenţe foarte mici.

Indicii rezultaţi după îmbătrînire, după cum era şi normal, se menţin la valori mult avantajoase în cazul sorturilor de cauciuc sintetic la „rece".

TABELA 7

INDICII FIZICO-MECANICI AI AMESTECURILOR DE CAUCIUC PENTRU CARCASĂ

Indici/Probă	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
25°C																											
Modul 300% alungire, kg/cm²	54	58	52	48	56	54	43	44	43	39	43	38	36	42	37	30	38	35	30	40	35	28	37	32	28	38	35
Rezistenţa la rupere, kg/cm²	135	161	159	123	160	152	120	145	128	115	138	125	110	13	130	110	124	120	102	120	118	97	121	120	961	120	116
Alungire la rupere, %	560	630	670	575	650	730	552	620	690	550	670	720	550	680	725	560	650	700	522	690	700	560	675	720	586	700	750
Alungire remanentă la rupere, %	14	11	12	16	14	14	17	15	12	18	16	17	20	18	15	21	13	18	24	20	21	24	17	13	32	24	26
Duritate Shore, °Sh	50	50	50	49	51	48	49	49	53	49	46	46	50	47	43	48	50	48	42	44	42	40	44	41	43	42	41
Elasticitate pendul, %	56	56	62	54	57	60	54	58	60	52	57	58	52	56	58	50	58	58	48	54	57	47	52	57	48	54	56
Rezistenţa la sfîşiere, kg/cm	54	50	47	48	51	50	47	48	48	45	47	49	42	43	43	40	40	41	35	38	40	34	35	36	31	33	30
Rezistenţa la oboseală (Flex. Schopper) mii Cicl.	47,6	52,3	53,2	25,0	34,5	35,0	18,2	21,1	31,0	12,2	19,0	21,0	11,5	12,1	12,8	8,1	9,5	10,0	4,5	7,0	9,0	4,5	6,3	8,3	3,2	5,7	6,4
	52,2	59,6	57,2	32,0	44,8	59,0	28,4	30,2	31,2	12,9	21,0	27,4	15,8	17,0	19,2	16,6	19,0	20,0	7,0	11,4	11,4	6,9	10,2	12,3	4,0	7,2	7,6
Îmbătrînire 72 ore/70°C																											
Modul 300% alungire, kg/cm²	64	63	56	53	59	55	45	48	42	45	40	40	37	41	39	39	39	35	32	42	38	30	40	36	30	41	40
Rezistenţa la rupere, kg/cm²	154	167	161	122	161	150	115	140	124	116	135	128	110	135	136	107	130	118	92	124	115	87	120	124	87	115	115
Alungire la rupere, %	540	600	630	540	610	650	515	590	625	500	620	650	535	580	620	510	590	650	500	530	625	475	580	620	480	550	650
Duritate Shore, °Sh	51	53	51	51	52	50	48	50	55	42	50	48	43	47	43	42	50	49	40	46	44	39	45	42	39	44	42
Elasticitate pendul, %	49	52	54	47	52	56	48	50	51	46	48	52	45	50	52	46	55	56	43	50	52	45	50	52	42	51	54
90°C																											
Modul la 300%, kg/cm²	62	62	54	46	56	57	44	48	41	—	45	42	—	37	32	—	32	29	—	26	22	—	27	33	–	25	20
Rezistenţa la rupere, kg/cm²	65	75	72	62	71	70	50	65	67	60	67	70	42	50	51	44	50	49	30	45	43	—	43	40	–	39	40
Alungire la rupere, %	330	400	410	330	410	450	350	480	500	320	430	520	330	360	450	320	415	419	300	500	510	—	490	460	–	435	450
	500	540	480	490	530	480	560	540	520	510	600	500	510	520	500	545	570	540	420	510	500	520	500	480	580	540	570
Plasticitate DH/DE	18	18	16	18	16	17	20	18	16	20	20	21	20	19	19	19	20	18	15	18	17	17	18	16	19	18	21
Scorcing 30'/100°C DH	610	600	550	590	600	610	610	610	600	570	640	540	625	590	580	600	610	610	500	600	560	590	580	540	640	610	650
Scorcing 30'/100°C DE	20	20	18	23	22	24	24	22	21	21	23	23	24	22	23	22	21	22	19	20	21	23	20	18	21	20	24
Aderenţa kg/cm	16,0	21,3	22,0	14,2	20,7	21,0	10,1	13,0	11,0	8,9	12,0	10,5	6,5	9,3	8,0	6,1	8,3	7,2	4,5	5,4	6,2	3,4	5,1	5,0	2,7	4,5	3,2

Din analiza datelor obţinute se remarcă următoarele :

1. Indiferent de sortul cauciucului sintetic, cu care este asociat amestecul cu un conţinut ridicat de cauciuc natural, prezintă indicii cei mai buni.

2. Rezistenţa la rupere, cu mult superioară în cazul cauciucurilor sintetice polimerizate la „rece", fac comparabile amestecuri cu doze mai mici de cauciuc natural şi Buna Hüls 150 şi Europren 1 500, cu cele avînd conţinut ridicat de cauciuc natural şi SKS-30.

În domeniul dozelor mici de cauciuc natural (15 ± 0 părţi în greutate) scăderea rezistenţei la rupere este mai mare în cazul SKS-30 şi insensibilă în cazul celorlalte două sorturi de cauciuc sintetic.

3. Indicii alungirii la rupere, care prezintă multe inflexiuni datorită condiţiilor variate de

Pentru a pune în valoare calităţiile copolimerului la „rece" ale butadienei cu stirenul s-au realizat loturi de anvelope cu banda de rulare din amestec cu 100% cauciuc sintetic Buna Hüls 150, pentru gumarea cordului utilizîndu-se cîteva compoziţii cu proporţii diferite de cauciuc natural sintetic şi Buna Hüls 150.

În cadrul operaţiilor tehnologice s-a evidenţiat comportarea acestora la operaţia de profilare, unde superioritatea este incontestabilă. De asemenea, la calandre şi confecţie, comportarea amestecurilor a fost bună.

3. Date comparative de rulaj. Anvelopele rulate forţat pe bancul de probe au depăşit pe cele cu receptura curentă, randamentele kilometrice fiind superioare.

Astfel, la anvelopele de turism fabricate pe bază de cauciuc sintetic Buna Hüls-150 randamentele de rulaj la bancul de probe au depăşit

cu circa 25—50% pe cele ale anvelopelor fabricate pe bază de cauciuc „cald", superioritatea aceasta evidenţiindu-se şi în cazul anvelopelor de camion.

La rulajul pe drum durata de exploatare este de asemenea superioară în primul caz cu circa 10—20% atît pentru anvelopele de turism cît şi pentru cele de camion.

4. *Date economice comparative.* Avantajele economice pe care le prezintă cauciucul „rece" şi „moale" faţă de cel „cald" şi depolimerizabil sînt multiple. Dintre acestea se remarcă mai ales evitarea investiţiei pentru utilajele şi instalaţiile de depolimerizare şi omogenizare ca şi a consumului de utilităţi corespunzător, la beneficiarul ce prelucrează acest sort de cauciuc.

Astfel pe baza unui calcul sumar, costurile economisite în ipoteza folosirii unei tone de cauciuc „rece" şi „moale", conform celor arătate la alineatul precedent este de circa 150—300 lei, ceea ce la cantităţi mari de zeci de mii de tone se ridică la valori foarte importante.

La acestea se mai adaugă posibilităţile mai mari de mecanizare, creşterea productivităţii utilajelor grele de amestecare şi creşterea randamentelor la rulaj a anvelopelor, respectiv reducerea costului pe kilometru rulat.

Concluzii

Pe marginea celor arătate anterior se pot trage următoarele concluzii în ceea ce priveşte comportarea sorturilor de cauciuc sintetic copolimer butadien-stirenic „rece" şi „moale" în amestecurile destinate fabricării anvelopelor :

1. Copolimerizarea la temperaturi joase a butadienei cu stirenul reprezintă o etapă importantă în sinteza cauciucului.

2. Ameliorarea calităţilor acestui sort de cauciuc s-a făcut nu numai cu ajutorul unor factori externi (ingredienţi noi), ci prin însăşi procesul de sinteză al produsului.

3. Sinteza la „rece" a stimulat cercetările de structură ale cauciucului sintetic în general, aducînd o contribuţie suplimentară asupra relaţiei ce există între structura şi proprietăţile cauciucului sintetic.

4. Cauciucul sintetic la „rece" avînd o plasticitate convenabilă introducerii sale directe în fabricaţie, evită operaţia de depolimerizare termo-oxidativă, care creînd condiţii dificile de muncă este neeconomică, necesitînd în plus utilaje, utilităţi, manoperă etc.

Apoi cauciucul depolimerizat mai reclamă o operaţie suplimentară de omogenizare, în scopul asigurării unor calităţi uniforme amestecurilor de cauciuc pentru uşurarea prelucrărilor tehnologice şi evitarea deşeurilor şi rebuturilor. Această operaţie este neeconomică şi incomodă deoarece pe lîngă costurile cu care se încarcă preţul produselor, reduce productivitatea utilajelor celor mai importante ale fabricaţiei, malaxoare şi valţuri şi odată cu aceasta a uzinei întregi.

5. Copolimerizarea la „rece" a permis realizarea sorturilor de cauciuc sintetic butadien-stirenic cu conţinut de ulei de negru de fum şi ulei + negru de fum, a căror utilizare în compoziţiile de cauciuc conduc la o reducere a preţului de cost al produselor.

6. Sorturile „rece" şi „moi" de cauciuc sintetic prezintă calităţi superioare celor „calde", valorile ridicate ale indicilor de rezistenţă la tracţiune, sfîşiere, abraziune, elasticitate, rezistenţa la oboseală etc. impunîndu-le înaintea tuturor sorturilor de cauciuc sintetic folosite pînă acum în ţara noastră la fabricarea anvelopelor.

7. Elaborarea unor recepturi pentru fabricarea anvelopelor pe bază de cauciuc natural şi cauciuc copolimerizat la „rece" contribuie la realizarea anvelopelor cu randamente superioare în exploatare, costul pe kilometru rulat reducîndu-se substanţial.

8. Calităţile superioare ale cauciucului sintetic „rece" şi „moale" oferă posibilitatea unei game largi de încercări privind proporţiile de cauciuc natural şi cauciuc sintetic.

9. Calităţile acestuia sînt scoase în evidenţă mai ales dacă se utilizează ca şarjă activă negru activ de furnale de mare abraziune de tipul HAF, SAF, ISAF, completată cu utilizarea acceleratorilor de tip sulfonamidă [14] ce înlătură efectul prevulcanizării atît de periculos în operaţiile tehnologice ale prelucrării amestecurilor şi semifabricatelor.

10. Faptul că noile fabrici de cauciuc sintetic pe bază de butadienă şi stiren care se construiesc au la bază acest procedeu, trebuie să fie ţinut în seamă şi la noi dată fiind dezvoltarea ce o va lua industria de cauciuc sintetic în ţară, ca urmare a Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965.

BIBLIOGRAFIE

1. Smirnov N. I., Cauciucuri sintetice, I.D.T., 1949.
2. Breuers W., Luttropp H., Buna—fabricare, încercări, proprietăţi, I.D.T., 1957.
3. * * *, Rubber Statistical Bulletin 12,7, pag. 2, 21, 24, 27, 34, 35, 1958.
4. Whitby G. S., Cauciucul sintetic (l. rusă), Ed. 1957.
5. * * *, Kautschuk und Gummi 3, p. 60, 1957.

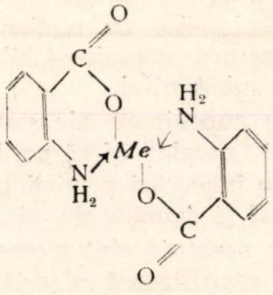
6. Lawrance A., Wood, Rubb. chem. and technolog. *28,1*, p. 51—56, 1955.
7. Malinski I. M. şi Hamikovski P. M., Viscomolecularnîe Soadinenia, 11, 1951.
8. Poddubnîi I. Ia., Reih V. N., Starovoitova E. I., Nazarov V. G., Kauciuc i rezina 2, p. 6—11, 1958.
9. Johnson B. L., Ind. Engn. Chem. *40*, p. 576, 1948.
10. Janko J. A., J. Polym. Sci. 3, p. 576, 1958.
11. Poddubnîi I. I., Himicescaia promîşlenosti 2, p. 65—73, 1958.
12. * * *, Ind. Engn. Chem. 8, p. 1, 607—1 617, 1949.
13. Block A. G., Kauciuc i rezina 4, p. 32—33, 1958.
14. Akutin M. S., Ind. Chimică, (RTi) 11, p. 74—91, 1957.

SINTEZA UNUI CATIONIT CHELATIC, SELECTIV PENTRU METALE GRELE

Ing. D. Costian

Acidul antranilic este un reactiv bine cunoscut în chimia analitică. El formează complecşi insolubili cu următoarele metale : Cd, Co, Cu, Hg (II), Mn (II), Ni, Pb, Zn, Fe (II, III), Pd, Ag.

Aceşti complecşi sînt stabili în medii neutre sau slab acide şi sînt de forma :



unde *Me* este metalul bivalent.

S-au studiat intervalele de *p*H la care are loc precipitarea complecşilor şi s-a stabilit următoarea tabelă :

Metalul	*p*H de precipitare	
	incipientă	completă
Cd	4,25	5,23
Co	3,36	4,41
Cu	1,40	2,79
Mn	4,10	5,15
Ni	3,64	4,51
Zn	3,76	4,72

Din cele de mai sus rezultă posibilitatea unor separări de metale grele (Cu de Cd şi Cu de Mn) prin reglarea *p*H-ului.

Pornind de la cele arătate mai sus, s-a trecut la sinteza unui cationit, prin policondensarea acidului antranilic cu formaldehidă, ca agent de reticulare.

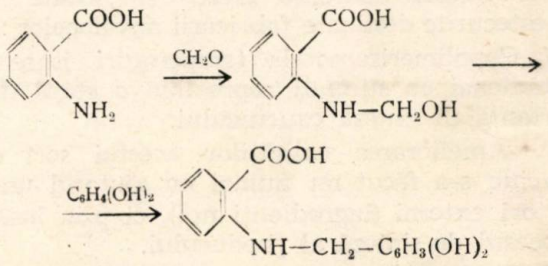
Acidul antranilic reacţionează cu un exces de formaldehidă în soluţie acidă dînd o răşină termoplastică, care deşi insolubilă în soluţii neutre şi acide, este solubilă în soluţii alcaline. Datorită acestor inconveniente produsul este inutilizabil.

Se foloseşte în acest caz, o policondensare ternară, al treilea agent fiind rezorcina, deosebit de reactivă, care conduce la o răşină insolubilă şi dură.

Fenolul, ureea sau anilina, nu par să afecteze proprietăţile răşinii iniţiale, deoarece reacţia între acidul antranilic şi CH_2O este mult mai rapidă decît cu aceste substanţe.

Rezorcina rămîne deci agentul optim pentru o policondensare ternară.

Reacţia între cele trei componente decurge probabil astfel : se formează intermediar un produs de condensare între acidul antranilic şi formaldehidă care reacţionează cu rezorcina mult mai repede decît cu o a doua moleculă de acid antranilic :



Literatura indică două reţete de preparare. Aplicînd ambele reţete, am observat că a doua prezintă avantaje faţă de prima.

1) 33 g rezorcină, 28,8 acid antranilic şi 8,5 g NaOH se dizolvă în 100 ml apă şi soluţia se adaugă într-un vas cu 38,9 ml formalină 35% la cald. Apare imediat un gel brun, ce se mărunţeşte şi se menţine 8 ore în etuvă la 105°C pentru desăvîrşirea policondensării. S-au obţinut 76 g produs brut, negru sfărîmicios.

Din cantitatea de acid antranilic iniţială, numai 85% a reacţionat, iar restul se îndepărtează prin spălare. La măcinarea produsului brut şi sortare s-au obţinut 61 g fracţiune

0,5—1 mm utilizabilă şi 15 g fracţiune sub 0,5 mm ce se va introduce în noua şarjă.

Granulele obţinute prezintă o îmbibare puternică în apă, indicînd o reticulare puţin avansată cu CH_2O şi aceasta constituie un dezavantaj important. Din cauza numărului redus de punţi transversale, la uzura în timpul utilizării apare o cantitate apreciabilă de produse solubile colorate rezultate prin ruperea unora din punţi.

2) 34 g acid antranilic se adaugă unei soluţii conţinînd 7,5 g NaOH în 10 ml apă. Sub răcire puternică şi treptat se adaugă 20 ml formalină 35% şi apoi imediat, 27 g rezorcină sub agitare. Reacţia este exotermă. Se obţine un lichid vîscos roşu care se răceşte şi se adaugă sub agitare 30 ml formalină 35%. Gelificarea se produce imediat. Reacţia de policondensare se desăvîrşeşte în etuvă la 110°C timp de 4 ore.

Spre deosebire de răşina obţinută în reţeta precedentă, produsul se imbibă mai puţin în apă, deci este mai reticulat. Stabilitatea lui chimică este mai mare. Datorită variaţiei mai mici de volum a particulelor la îmbibare, rezistenţa hidraulică a coloanei cu schimbători de ioni este mai redusă. Mai jos sînt redate caracteristicile de îmbibare ale cationitului obţinut precum şi densitatea sa.

Variaţia volumului la îmbibare = 155% (vol. prod. uscat = 100%).

Adsorbţia de apă 0,383 g apă/g cationit uscat.

Densitatea în vrac 0,332 g/cm³.

S-a încercat acest cationit pentru cazul concret al separării cuprului de zinc din amestecul sulfaţilor respectivi.

Reunind fracţiunile cele mai bogate în Cu şi Zn s-a ajuns la următoarele concluzii :

1) S-a obţinut o soluţie de sulfat de cupru de 96% puritate şi concentraţie 4,18 g Cu/l faţă de 3,17 g Cu/l în soluţia iniţială, totalizînd 55% din cuprul introdus în proces.

2) S-a obţinut o soluţie de sulfat de zinc de 90% puritate şi concentraţie 3,54 Zn/l, faţă de 3,27 g Zn/l în soluţia iniţială totalizînd 55% din zincul introdus în proces.

3) Pierderile de metale ca impurităţi aflate în primele două soluţii totalizează 3% zinc şi 8,5% cupru. Restul de cupru şi zinc se regăsesc în fracţiunile de puritate necorespunzătoare dar de compoziţie apropiată de cea iniţială, sau în apele de spălare obţinute între faza de absorbţie şi cea de eluare. Aceste soluţii se recirculă.

Comparînd acest cationit, cu cationitul carboxilic Amberlit IRC-50 şi cationitul sulfonic Amberlit IR-120 utilizate în condiţii asemănătoare, pentru separarea cuprului de zinc se obţin următoarele date :

Proprietăţile cationitului	Amberlite		Cationit antranilic
	IRC-50	IR-120	
Capacitatea de schimb, g Cu/1 răşină acidă	—	13,25 [4]	21,54
Puritate Zn obţinut după separare, %	94 [4]	—	90
Cantitatea de cupru recuperat utilizînd recircularea soluţiilor bogate, %	92 [5]	—	91,5

OBŢINEREA TIOSULFATULUI DE SODIU DIN DEŞEURILE SULFITICE DE LA FABRICAREA FENOLULUI

Ing. J. Goldştein şi ing. Lucreţia Vătămanu

Deşeurile rămase de la fabricarea fenolului care au mare conţinut de sulfit de sodiu, ne-au permis prepararea tiosulfatului de sodiu folosind procedeul cu sulfit. Acesta este cunoscut în literatura de specialitate ca fiind bazat pe reacţia de formare cantitativă a tiosulfatului de sodiu prin dizolvare la fierbere a sulfului într-o soluţie de sulfit de sodiu.

În funcţie de viteza procesului, se poate avea procesul de reacţie la presiune obişnuită sau la presiune (4 at).

Deşeul folosit este o masă amorfă de culoare castanie, compus în mare parte din sulfit de sodiu şi o serie de alte substanţe :

Na_2SO_3	80—86%
Na_2SO_4	6—8%
C_6H_5ONa	0,5—1%
Fe_2O_3	0,2—0,6%
$Na_2S_2O_3$	0,8—1,4%
insolubile în apă	0,3—0,7%
umiditate	3—5%
NaCl%	urme

Încercări de laborator. Într-un pahar, s-au introdus soluția de deșeu (sulfit de sodiu) la care s-a adăugat sulf fin măcinat (de calitate 98—99% S), cu reziduul pe sita cu ochiuri de 2 mm = 3%.

Pentru a stabili parametrii procesului, s-a variat timpul de reacție și concentrația soluției de deșeu în sulfit de sodiu. S-a menținut constată temperatura suspensiei egală cu temperatura de fierbere (103°C).

Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1.

Din datele din tabelă rezultă :

a) timpul optim de reacție este de 3—3,5 h, la presiunea atmosferică :

b) soluțiile de tiosulfat obținute după reacție sînt concentrate (500—600 g/l $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$. și pot atinge chiar saturarea.

c) sulfatul de sodiu existent în deșeu și deci în soluție, nu cristalizează simultan cu tiosulfatul de sodiu format la o soluție cu o concentrație mai mare de 500 g/l $Na_2S_2O_3$. $5H_2O$.

S-au executat astfel trei încercări cu următoarele rezultate (tabela 2).

Tabela 2

Numărul probei	Concentrația soluției Na_2SO_3, g/l	Sulf introdus, kg	Volumul inițial al soluției, m^3	Volumul final al soluției, m^3	Timpul de reacție, h	Concentrația soluției după reacție	
						$Na_2S_2O_3.5H_2O$, g/l	Na_2SO_3, g/l
1	294,0	115	1,80	1,65	3,20	645,10	1,58
2	285,0	112	1,80	1,70	3,30	630,40	9,5
3	256,0	110	1,80	1,80	3,00	447,30	20,5

După obținerea tiosulfatului de sodiu soluția este concentrată pînă la 750—850 g/l într-un evaporator cu serpentină și sub vid, de unde este trecută într-un decantor. După decantare soluția este cristalizată într-un cristalizator rapid cu manta cu apă, iar suspensia este filtrată pe un filtru nuce ; cristalele formate sînt centrifugate. Produsul finit obținut prezintă următoarea analiză :

Tabela 1

Numărul probei	Soluție Na_2SO_3, ml	Concentrația soluției de Na_2SO_3, ml	Sulf introdus g	Timp reacție h	După reacție		Analiza tiosulfatului de sodiu obținut			
					$Na_2S_2O_3.5H_2O$, g/l	Na_2SO_3 g/l	$Na_2S_2O_3.5H_2O$, g/l	Na_2SO_3, %	NaCl %	Na_2SO_4 %
1	500	281,25	35,72	2,40	467,5	57,10	96,50	0,30	0,027	—
2	500	300,0	38,1	3,00	600,07	50,10	95,95	0,40	0,02	—
3	500	270,10	34,28	3,00	530,0	0,00	99,50	0,02	0,005	—
4	700	221,50	37,50	3,30	448,5	7,03	99,20	0,00	—	0,02
5	500	281,25	35,72	3,30	558,00	0,00	99,15	0,00	0,017	—
6	1 000	250,00	63,50	3,30	595,20	0,00	98,20	0,011	0,004	—

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	99 04 %
Na_2SO_3	0',22%
NaCl	lipsă
H_2O	0,71 %
Na_2S	lipsă
Na_2SO_4	lipsă
C_6H_5ONa	urmă
Fe	lipsă
Culoare	albă

La decantare se separă un nămol brun-negru în cantitate de 50—60 kg/t de produs finit. În acest nămol se găsește întreaga cantitate de sulfat de sodiu, fenolat de sodiu și insolubilele aduse cu materia primă, cît și o cantitate din sulfitul de sodiu nereacționat.

Analiza acestui nămol este următoarea :

Na_2SO_3	20—30%
Na_2SO_4	35—40%
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	8—12%
H_2O	15—20%
C_6H_5ONa	2—3%
insolubile în apă	3—5%

Din calculul bilanțului materialelor reiese că pentru a obține 1 tonă de tiosulfat de so-

Încercări industriale. Operațiile industriale s-au executat în cadrul secției „Tiosulfat de sodiu a Uzinelor chimico-metalurgice" Gh. Gheorghiu-Dej" Baia Mare.

Deșeul cu sulfit de sodiu a fost dizolvat în vase cilindrice din tablă de oțel prevăzute cu serpentine de încălzire și pompă de recirculare a soluției. Dizolvarea deșeului s-a executat prin recircularea soluției la temperatura de 60—80°C. Concentrația soluției trebuie să fie de 280—300 g/l (d = 1 280 — 1 320 g/l), deci apropiată de concentrația soluției saturate. Soluția astfel obținută se lasă 3—6 ore pentru sedimentare la temperatura de 40—60°C.

După sedimentare se trece soluția într-un vas reactor din tablă de oțel, prevăzut cu o serpentină de încălzire și un agitator cu patru palete. În vasul reactor peste soluția încălzită la fierbere și agitată se introduce sulful fin măcinat. Se continuă fierberea și agitarea pînă la dizolvarea completă a sulfului (3,5—4 h). Sfîrșitul reacției se determină cu indicator de nitroprusiat de sodiu care rămîne incolor (o hîrtie de filtru îmbibată în soluție saturată de acetat de sodiu și soluție 20% sulfat de zinc 1 : 1 plus cîteva picături de nitroprusiat de sodiu). Dacă soluția mai conține sulfit de sodiu netransformat indicatorul se colorează.

diu cristalizat, sînt necesare 700 kg deşeu cu sulfit de sodiu 80% şi 120 kg sulf cristalizat.

Randamentul procesului este de 94,48%.

Concluzii

1. Prin propunerea noastră de a folosi ca materie primă deşeul cu conţinut de sulfit de sodiu, care rămîne de la fabricarea fenolului, se poate obţine un tiosulfat de sodiu tehnic, de bună calitate, lipsit de cloruri şi de fier.

2. Preţul de cost al tiosulfatului de sodiu obţinut prin folosirea deşeului sulfitic şi prin reducerea numărului de operaţii şi utilaje, revine aproximativ la jumătate faţă de procedeele clasice obişnuite.

3. În modul acesta se pot economisi sulfura de sodiu, respectiv sulfatul de sodiu, ambele produse necesare în alte ramuri ale producţiei.

LABORATOR

CONTRIBUŢII LA DETERMINAREA CLORHIDRATULUI DE PAPAVERINĂ ÎN PRODUSE FARMACEUTICE

C. Maiorovici şi Zenaida Cojocaru

În general metodele actuale de dozare a alcaloizilor sînt indirecte şi se bazează pe determinarea acidităţii libere a sărurilor cu ajutorul metodelor titrimetrice cunoscute ; uneori însă, se întrebuinţează şi metoda extractivă cu un solvent organic, evaporarea solventului şi uscarea reziduului. Aceste metode însă dau erori destul de mari, de aceea se şi ridică problema găsirii unor metode mai exacte pentru determinarea cantitativă a unor alcaloizi.

Plecînd de la lucrarea lui S. E. Burkat [1] care diferenţiază piramidonul de antipirină, prin reacţia pe care o dau aceştia cu complexul de tiocianat de cobalt şi amoniu, precum şi de la lucrările lui G. Spacu [2] referitor la compusul pe care-l formează piridina cu acest complex, s-a încercat aplicarea acestui reactiv la determinarea unor alcaloizi.

După primele încercări s-a constatat, că reactivul complex de tiocianat de cobalt şi amoniu precipită cu o serie de substanţe : atofan, chinoleină, percainâ, atropină, hiosciamină, homatropină, scopolamină, codeină, cocaină, chinină, dionină, apomorfină, fisostigmină, pilocarpină, stricnină, papaverină şi poate fi deci utilizat la identificarea lor.

S-a considerat, ca o problemă importantă de analiză determinarea clorhidratului de papaverină, substanţă larg folosită în practica medicală şi a cărei determinare cantitativă, mai ales în amestec cu alte medicamente constituie o greutate.

În lucrarea de faţă se prezintă determinarea papaverinei pure şi în amestec, urmînd ca cercetările în continuare asupra celorlalte substanţe să constituie comunicări ulterioare.

Dintre metodele cunoscute, cea mai utilizată este determinarea cu hidroxid de sodiu 0,1 *n*, în prezenţa fenolftaleinei, metodă pe care o recomandă atît F. R. ediţia VII-a, cît şi celelalte farmacopei [3]. Această metodă indirectă nu permite decît dozarea clorhidratului de papaverină fiind deranjată de prezenţa altor substanţe.

Metoda de dozare colorimetrică cu formaldehidă şi acid sulfuric în prezenţa bromului şi amoniacului [4] este delicată, iar autorii nu precizează dacă papaverina poate fi dozată şi în prezenţa altor substanţe.

Papaverina tratată cu tetratiocianocobaltiatul de amoniu $Co(SCN)_4(NH_4)_2$ precipită, formînd un complex care prin analogie cu complexul format după J. Dick şi S. Florea [5] şi S. E. Burkat [1] pentru piramidon ar avea următoarea formulă : $(C_{20}H_{21}O_4N)_2H_2(Co(SCN_4)$.

Această reacţie are loc numai în mediu neutru, şi în mediu slab acid. Precipitarea este cantitativă în prezenţa unui exces de reactiv, iar precipitatul format este amorf, de culoare albastră, insolubil în benzen şi eter, puţin solubil în alcool absolut, solubil în acetonă şi cloroform la rece şi alcool absolut la cald ; puţin solubil în apă la rece, solubil la cald cu descompunere.

Reactivul este solubil în apă şi în diferiţi solvenţi organici (acetonă, eter) pe cînd în cloroform este complet insolubil.

Reacţia prezintă o sensibilitate de 2.10^{-6} (o picătură de soluţie de clorhidrat de papaverină cu un conţinut de 2 γ pe picătură cu o picătură de reactiv dă un precipitat vizibil.

Faptul că reactivul complex tiocianic de cobalt şi amoniu nu este solubil în cloroform, iar complexul tiocianic de cobalt şi papaverină este solubil în cloroform, dînd o coloraţie care permite de a fi apreciată colorimetric, a permis determinarea clorhidratului de papaverină, stabilindu-se o tehnică de analiză.

Partea experimentală

Principiu : precipitarea clorhidratului de papaverină în mediu slab acid cu tetratiocianocobaltiatul de amoniu, extragerea complexului format cu cloroform şi citirea faţă de o probă standard.

Ingredienţi : clorhidrat de papaverină pur ; cloroform ; reactiv — tetratiocianocobaltiatul de amoniu (3 g azotat de cobalt şi 12 g tiocianură de amoniu se dizolvă în 10 ml apă distilată).

Modul de lucru : clorhidat de papaverină 2—50 mg exact cîntărite, se dizolvă în 2 ml apă distilată, se tratează cu aproximativ 5 picături de reactiv (astfel ca precipitarea să fie cantitativă şi în acelaşi timp să existe un exces de reactiv) şi se extrage în pîlnia de separare o dată cu 10 ml şi de două ori cu cîte 5 ml cloroform. Se separă extrasele cloroformice într-un balon cotat de 25 ml şi se completează cu cloroform pînă la semn. Se citeşte la colorimetru faţă de o probă martor, lucrată în aceleaşi condiţii sau faţă de soluţii de albastru de metilen.

Rezultatele se calculează după formula cunoscută :

$$C_x = \frac{C \cdot I}{I_x}$$

în care :

C_x este cantitatea de papaverină clorhidrică din proba necunoscută ;

C — cantitatea de papaverină clorhidrică din proba martor ;

l_x — înălțimea coloanei probei necunoscute ;

l — înălțimea coloanei probei martor.

Cea mai mare sensibilitate o prezintă citirea pe filtre galbene sau portocalii. Rezultatele sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Clorhidrat de papaverină luat în lucru, g	Clorhidrat de papaverină găsit, g	Eroare, %
0,0021	0,00214	+1,9
0,0042	0,00425	+1,17
0,0052	0,00525	+0,96
0,0085	0,00845	−0,58
0,0102	0,01015	−0,49
0,0128	0,01295	+1,17
0,0149	0,01480	−0,67
0,0213	0,02152	+1,02
0 0256	0,02 .05	+1,56
0,0319	0,03195	+0,15
9,0340	0,03250	+1,47
0,0410	0,04252	+1,26
0,0427	0,04235	−0,81
0,0530	0,05260	−0,75

Rezultă că metoda este practicabilă, erorile fiind destul de mici. Ea poate fi aplicată începînd cu 2 mg la 25 ml cloroform sau chiar cu cantități mai mici într-un volum mai mic de cloroform. Erorile nu depășesc $\pm$ 2%.

În lipsa unui colorimetru se pot face determinări prin metoda seriilor standard în eprubete de 10 ml ; concentrația de clorhidrat de papaverină în soluția cercetată este dată direct de scara etalon.

Metoda a fost aplicată și pentru determinarea papaverinei în produse farmaceutice.

Determinarea clorhidratului de papaverină în produse farmaceutice

Clorhidratul de papaverină se asociază de obicei cu o serie de alte substanțe medicamentoase. Astfel de cele mai multe ori îl găsim alături de teobromină, diuretină, cafeină, efedrină, luminal, codeină, aspirină, dionină, fenacetină, atropină etc.

Unele din aceste substanțe, cum sînt atropina, antipirina, reacționează cu complexul tiocianic de cobalt și amoniu formînd un complex solubil în cloroform. În acest caz determinarea cantitativă a clorhidratului de papaverină nu se poate efectua.

O altă serie de substanțe precipită cu reactivul, dar precipitatele respective sînt insolubile în cloroform, cum este cazul complexului tiocianic de cobalt cu piramidon, codeină etc.

Codeina precipită cu acest reactiv însă sensibilitatea reacției este cu mult mai scăzută decît pentru papaverină, încît în condițiile în care se execută determinarea papaverinei, codeina nu deranjează. Dealtfel complexul de codeină, care apare numai în concentrații mari de codeină, este insolubil în cloroform.

Dionina dă cu acest reactiv un precipitat parțial solubil în cloroform, însă și în acest caz sensibilitatea reacției este mult mai scăzută decît a papaverinei.

Partea experimentală

Metoda de lucru variază după natura ingredientelor și forma galenică. În general se poate rezuma în modul următor :

a) *Determinarea papaverinei într-o soluție magistrală sau într-o pulbere compusă în care toate ingredientele sînt solubile.* O cantitate de pulbere sau un volum de soluție exact cîntărite, cu un conținut de papaverină între 00,1—0,05 g se dizolvă, respectiv se amestecă cu 5 ml apă distilată, se tratează cu 5—8 picături de reactiv (un exces de reactiv) și se extrage cu cloroform conform tehnicii descrise.

Precipitarea are loc în mediu slab acid la pH=6. În cazul în care unul dintre ingredienți prin dizolvare ar imprima soluției un pH alcalin se ajustează pH-ul prin adăugare de 1—2 picături de acid clorhidric diluat și se procedează ca mai sus.

Cantitatea de papaverină din rețetă se calculează după următoarea formulă :

$$A = \frac{D\ C \cdot l_c}{B \cdot l_x}$$

Tabela 2

Nr. crt.	Compoziția	Clorhidrat de papaverină luat, g	Clorhidrat de papaverină găsit g	Numărul determinărilor	Eroare, %
1	Clorhidrat de papaverină luminal aa 0,02 g Lactoză 0,20 g	0,0213	0,0212	3	−0,46
2	Clorhidrat de papaverină luminal aa 0,03 g Teobromină 0,30 g	0,0315	0,0313	4	−0,63
3	Clorhidrat de papaverină 0,02 g Diuretină 0,3 g	0,0203	0,0201	3	−0,98
4	Clorhidrat de efedrină 0,03 g Clorhidrat de papaverină 0,04 g Codeină fosforică 0,02 g Lactoză 0,20 g	0,0410	0,0407	4	−0,73
5	Clorhidrat de efedrină 0,03 g Clorhidrat de papaverină 0,04 g Codeină fosforică Luminal aa 0,02 g Aspirină 0,30 g	0,0207	0,0205	4	−0,94
6	Clorhidrat de papaverină 0,02 g Cofeină citrică 0,10 g Lactoză 0,20 g	0,0208	0,0207	3	−0,48
7	Clorhidrat de papaverină 0,40 g Dionină 0,20 g Apă distilată 20 g	0,0213	0,0217	3	+1,87
8	Dionină 0,05 g Clorhidrat de papaverină 0,06 g Cofeină citrică 0,10 g Lactoză 0,15 g	0,0204	0,0201	4	−1,47
9	Clorhidrat de papaverină 0,40 g Codeină fosforică 0,20 g	0,0410	0,0414	4	+0,99
10	Apă distlată 20 g Clorhidrat de papaverină 0,20 g Dionină 0,20 g Codeină fosforică 0,20 g Apă distilată 20 g	0,0102	0,0101	3	−0,46

în care :

C_x este cantitatea de papaverină clorhidrică din proba necunoscută ;

C — cantitatea de papaverină clorhidrică din proba martor ;

l_x — înălțimea coloanei probei necunoscute ;

l — înălțimea coloanei probei martor.

Cea mai mare sensibilitate o prezintă citirea pe filtre galbene sau portocalii. Rezultatele sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Clorhidrat de papaverină luat în lucru, g	Clorhidrat de papaverină găsit, g	Eroare, %
0,0021	0,00214	+1,9
0,0042	0,00425	+1,17
0,0052	0,00525	+0,96
0,0085	0,00845	−0,58
0,0102	0,01015	−0,49
0,0128	0,01295	+1,17
0,0149	0,01480	−0,67
0,0213	0,02152	+1,02
0 0256	0,02 .05	+1,56
0,0319	0,03195	+0,15
9,0340	0,03250	+1,47
0,0410	0,04252	+1,26
0,0427	0,04235	−0,81
0,0530	0,05260	−0,75

Rezultă că metoda este practicabilă, erorile fiind destul de mici. Ea poate fi aplicată începînd cu 2 mg la 25 ml cloroform sau chiar cu cantități mai mici într-un volum mai mic de cloroform. Erorile nu depășesc $\pm$ 2%.

În lipsa unui colorimetru se pot face determinări prin metoda seriilor standard în eprubete de 10 ml ; concentrația de clorhidrat de papaverină în soluția cercetată este dată direct de scara etalon.

Metoda a fost aplicată și pentru determinarea papaverinei în produse farmaceutice.

Determinarea clorhidratului de papaverină în produse farmaceutice

Clorhidratul de papaverină se asociază de obicei cu o serie de alte substanțe medicamentoase. Astfel de cele mai multe ori îl găsim alături de teobromină, diuretină, cafeină, efedrină, luminal, codeină, aspirină, dionină, fenacetină, atropină etc.

Unele din aceste substanțe, cum sînt atropina, antipirina, reacționează cu complexul tiocianic de cobalt și amoniu formînd un complex solubil în cloroform. În acest caz determinarea cantitativă a clorhidratului de papaverină nu se poate efectua.

O altă serie de substanțe precipită cu reactivul, dar precipitatele respective sînt insolubile în cloroform, cum este cazul complexului tiocianic de cobalt cu piramidon, codeină etc.

Codeina precipită cu acest reactiv însă sensibilitatea reacției este cu mult mai scăzută decît pentru papaverină, încît în condițiile în care se execută determinarea papaverinei, codeina nu deranjează. Dealtfel complexul de codeină, care apare numai în concentrații mari de codeină, este insolubil în cloroform.

Dionina dă cu acest reactiv un precipitat parțial solubil în cloroform, însă și în acest caz sensibilitatea reacției este mult mai scăzută decît a papaverinei.

Partea experimentală

Metoda de lucru variază după natura ingredientelor și forma galenică. În general se poate rezuma în modul următor :

a) *Determinarea papaverinei într-o soluție magistrală sau într-o pulbere compusă în care toate ingredientele sînt solubile.* O cantitate de pulbere sau un volum de soluție exact cîntărite, cu un conținut de papaverină între 00,1—0,05 g se dizolvă, respectiv se amestecă cu 5 ml apă distilată, se tratează cu 5—8 picături de reactiv (un exces de reactiv) și se extrage cu cloroform conform tehnicii descrise.

Precipitarea are loc în mediu slab acid la pH=6. În cazul în care unul dintre ingredienți prin dizolvare ar imprima soluției un pH alcalin se ajustează pH-ul prin adăugare de 1—2 picături de acid clorhidric diluat și se procedează ca mai sus.

Cantitatea de papaverină din rețetă se calculează după următoarea formulă :

$$A = \frac{D\ C \cdot l_c}{B \cdot l_x}$$

Tabela 2

Nr. crt.	Compoziția	Clorhidrat de papaverină luat, g	Clorhidrat de papaverină găsit g	Numărul determinărilor	Eroare, %
1	Clorhidrat de papaverină luminal aa 0,02 g Lactoză 0,20 g	0,0213	0,0212	3	−0,46
2	Clorhidrat de papaverină luminal aa 0,03 g Teobromină 0,30 g	0,0315	0,0313	4	−0,63
3	Clorhidrat de papaverină 0,02 g Diuretină 0,3 g	0,0203	0,0201	3	−0,98
4	Clorhidrat de efedrină 0,03 g Clorhidrat de papaverină 0,04 g Codeină fosforică 0,02 g Lactoză 0,20 g	0,0410	0,0407	4	−0,73
5	Clorhidrat de efedrină 0,03 g Clorhidrat de papaverină 0,04 g Codeină fosforică Luminal aa 0,02 g Aspirină 0,30 g	0,0207	0,0205	4	−0,94
6	Clorhidrat de papaverină 0,02 g Cofeină citrică 0,10 g Lactoză 0,20 g	0,0208	0,0207	3	−0,48
7	Clorhidrat de papaverină 0,40 g Dionină 0,20 g Apă distilată 20 g	0,0213	0,0217	3	+1,87
8	Dionină 0,05 g Clorhidrat de papaverină 0,06 g Cofeină citrică 0,10 g Lactoză 0,15 g	0,0204	0,0201	4	−1,47
9	Clorhidrat de papaverină 0,40 g Codeină fosforică 0,20 g	0,0410	0,0414	4	+0,99
10	Apă distlată 20 g Clorhidrat de papaverină 0,20 g Dionină 0,20 g Codeină fosforică 0,20 g Apă distilată 20 g	0,0102	0,0101	3	−0,46

în care:

A este cantitatea de papaverină din rețetă;
B — cantitatea exact cîntărită de pulbere sau soluție;
C — cantitatea exactă de clorhidrat de papaverină din proba martor;
D — greutatea totală a pulberii sau soluției din rețetă;
l_e — înălțimea coloanei probei cunoscute;
l_x — înălțimea coloanei probei necunoscute.

b) *Determinarea clorhidratului de papaverină în prezența de substanțe insolubile în apă.* O cantitate, exact cîntărită, de pulbere compusă, cu un conținut de clorhidrat de papaverină între 0,02—0,1 g se aduce într-un balon cotat de 25 ml. Balonul se aduce la semn cu apă. După solubilizarea papaverinei, soluția se filtrează. Din această soluție se iau 5 ml cu care se procedează conform tehnicii descrise. Cantitatea de papaverină din rețetă va fi egală cu cantitatea calculată după formula de mai sus înmulțită cu 5.

Determinările s-au făcut cu o serie de rețete uzuale în care clorhidratul de papaverină este asociat cu luminal, lactoză, teobromină, diuretină, clorhidrat de efedrină, codeină fosforică, aspirină, cofeină citrică, dionină.

Rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabela 2.

Din tabela 2 rezultă că metoda este aplicabilă la produsele farmaceutice. În toate determinările efectuate s-a lucrat la *p*H=6, în diluții aproximative de 1/1 000. Se constată că metoda este aplicabilă și la rețetele cu dionină, însă în acest caz soluțiile nu trebuie să depășească concentrația de 3/1 000, deoarece concentrații mai mari de dionină deranjează determinările.

Concluzii

S-a stabilit o metodă de determinare colorimetrică a clorhidratului de papaverină substanță pură și în amestecuri (rețete magistrale) folosind complexul tetratiocianocobaltiat de amoniu. Metoda permite dozarea papaverinei în prezență de luminal, lactoză, teobromină, diuretină, clorhidrat de efedrină, codeină fosforică, aspirină, cofeină citrică și dionină.

Metoda nu dă rezultate corecte în prezența atropinei și antipirinei. Eroarea metodei nu depășește $\pm$ 2%.

BIBLIOGRAFIE

1. Burkat S. E., Aptecinoe delo, 3, p. 26, 1956.
2. Spacu G și Dick J., Chemisches Zentralblatt, II, p. 300, 1927.
3. * * *, Pharmacopea internațională, ed. I., vol. I., p. 180, 1951.
   Magyar gyogyozerkönyv, ed. V., vol. II, p. 409, 1954.
   Gosudarstvennaia farmacopea U.R.S.S., ed. VIII, p. 377, 1952.
4. Senov P. L., Curs farmațevticescoi himii, p. 466, 1952.
   Acta pharm. hung., 3, p. 127, 1956.
5. Dick I. și Florea I., Comunicări științifice și tehnice, p. 1—8, 1956.

Lucrare executată în Laboratorul de chimie farmaceutică. Facultatea de Farmacie Cluj.

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A NICHELULUI CA ATARE SAU IN PREZENȚA ALUMINIULUI

Conf. I. Grecu, V. Handelsmann și E. Curea

Metodele de determinare volumetrică a nichelului, singur sau în prezența aluminiului, descrise în literatură nu sînt numeroase. Dintre acestea menționăm:

Metoda iodometrică indirectă [13], metoda cianometrică a lui Moore în prezența iodurii de argint drept indicator [13], sau metoda cianometrică R. Ripan, care folosește difenilcarbazona drept indicator [13].

Gh. Spacu și Raluca Ripan [17] folosesc la determinarea volumetrică a nichelului, proprietatea ionului Ni^{2+} de a forma cu un exces de soluție titrată de NH_4SCN în prezența piridinei, o combinație complexă greu solubilă $[NiPy_4]$ $(SCN)_2$ ($S = 4{,}34.10^{-4}$). După separarea precipitatului, se determină excesul de sulfocianură cu o soluție titrată de $AgNO_3$ în prezența alaunului feric.

Nichelul se poate doza volumetric și prin titrarea directă cu o soluție de dimetil-glioximă [1—3]. După Grenberg și Ghenis, această metodă nu duce în toate cazurile la rezultate constante și reproductibile [11].

V. S. Sîrkomski și S. M. Gubelbank [18] folosesc la dozarea volumetrică a nichelului reacția de oxidare a părții organice a precipitatului de nichel-dimetil-glioximă cu un exces de vanadat, pe care-l retitrează cu o soluție de sulfat feros.

Metoda pe care o propunem se bazează pe proprietatea ionului Ni^{2+} de a forma ionul SCN^- în exces, în prezența piramidonului, o combinație complexă greu solubilă $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SNC)_2$, folosită de către J. Dick și J. Ristici [6] la determinarea gravimetrică rapidă a nichelului. După separarea precipitatului prin filtrare, o cantitate cunoscută de soluție $AgNO_3$ $n/10$ se titrează în prezența alaunului feric ca indicator, cu filtratul care conține excesul de sulfocianură.

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 100 ml se introduce soluție exact măsurată ce conține ionii Ni^{2+}; se acidulează cu 1—2 picături de acid acetic concentrat, se adaugă 25 ml soluție 4% de piramidon și un exces de soluție titrată de NH_4SCN $n/10$ (circa 50 ml). Se completează la semn cu apă distilată, se agită puternic timp de 1—2 min și se lasă în repaos 15 min pentru depunerea precipitatului verde format. Se filtrează apoi soluție într-o biuretă uscată cu ajutorul unei pîlnii uscate pe un filtru uscat. Cu filtratul obținut, ce conține excesul de sulfocianură de amoniu $n/10$, se titrează un volum cunoscut de soluție $AgNO_3$, căreia i s-au adăugat în prealabil 25 ml apă, 1—2 ml acid azotic concentrat și 2 ml alaun feric 30%. Sfîrșitul titrării este indicat de schimbarea culorii soluției de la albastru la roșu-zmeură.

Rezultatul obținut este raportat la 100 ml soluție (volumul total al balonului cotat), scăzînd această cifră din cantitatea de sulfocianură în g, adăugate inițial, obținem cantitatea de sulfocianură de amoniu intrată în complex $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2]$ $(SCN)_2$. Din calcul se deduce cantitatea de nichel corespunzătoare. Exactitatea metodei a fost studiată pe cantități de nichel variind de la 0,014 la 0,078 g.

Executarea unei determinări necesită aproximativ 35—45 min.

Cîteva din rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. det.	Soluţie $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ luată în lucru, ml	Ni corespunzător, g	Ni găsit, g	Diferenţă, mg	Δ, %
1	2	0,013096	0,01307	— 0,026	— 0,20
2	3	0,019644	0,01972	+ 0,076	+ 0,38
3	4	0,026192	0,02509	— 0,102	— 0,39
4	4	0,026192	0,02611	— 0,082	— 0,31
5	5	0,032740	0,03253	— 0,210	— 0,64
6	6	0,039288	0,03926	— 0,028	— 0,07
7	7	0,045836	0,04556	— 0,276	— 0,60
8	8	0,052384	0,05209	— 0,294	— 0,57
9	8	0,052384	0,05212	— 0,264	— 0,51
10	9	0,058932	0,05902	+ 0,088	+ 0,15
11	10	0,065480	0,06574	+ 0,256	+ 0,39
12	12	0,078575	0,07845	— 0,126	— 0,16

1 ml soluţie $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ = 0,006548 g Ni.

Determinările au fost făcute pe soluţii de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a. recristalizat al căror titru a fost stabilit prin dozarea gravimetrică a nichelului sub formă de nichel-dimetil-glioximă.

Metoda poate fi aplicată şi la determinarea volumetrică a nichelului în prezenţa aluminiului.

În astfel de cazuri, literatura citează metode în care se precipită aluminiul sub formă de $Al(OH)_3$ cu NH_4OH sau $(NH_4)_2CO_3$, în prezenţa NH_4NO_3, care are rolul de electrolit [7], cu hidroxilamina [8], urotropină [4], acetat de sodiu [10], bicarbonat de sodiu în prezenţa sulfocianurii de amoniu [19] sau a piridinei [15].

Se cunosc şi metode care menţin aluminiul în soluţie, iar Ni^{2+} se precipită sub diferite forme. Astfel, menţinerea aluminiului în soluţie se poate face prin trecerea lui sub formă de complex tartric, iar Ni^{2+} se precipită cu H_2S sub formă de NiS [14] sau cu dimetil-glioximă [15].

Grossmann [12] tratează sărurile de Ni^{2+} şi Al^{3+} cu sare Seignette cînd Al^{3+} formează un complex stabil, în timp ce complexul format din nichel, mult mai puţin stabil, este distrus cantitativ cu formare de $Ni(OH)_2$ la tratare cu diciandiamidă sare şi KOH în exces de NH_4OH.

Gh. Spacu şi T. Vasilescu [16] menţin aluminiul în soluţie sub formă de complex solubil, stabil, cu un exces de sulfosalicilat de sodiu şi dozează indirect nichelul volumetric, precipitîndu-l cu un exces de soluţie titrată de NH_4SCN, în prezenţa piridinei, sub forma unei combinaţii complexe, greu solubile, $[NiPy_4](SCN)_2$; excesul de sulfocianură îl retitrează cu soluţie de $AgNO_3$ în prezenţa difenilcarbazonei ca indicator. Titrarea are loc în mediu neutru, neutralizarea soluţiei făcîndu-se aşa cum precizează autorii „cu multă atenţie, adăugînd HNO_3 diluat, în prezenţa unei picături de *a*-dinitro-fenol, numai pînă cînd soluţia colorată în galben se deschide la culoare". Deoarece stabilirea exactă a punctului de neutralizare este anevoioasă, reproducerea metodei nu este uşoară.

Metoda pe care o propunem se bazează pe precipitarea iniţială a aluminiului sub formă de $Al(OH)_3$ la tratare cu un exces de soluţie de piramidon şi apoi a nichelului sub formă de nichel-sulfocian-piramidon $[Ni(C_{13}H_{17}ON_3)_2]$ $(SCN)_2$, combinaţie complexă greu solubilă, cu o soluţie de sulfocianură de amoniu *n*/10 în exces, în prezenţa excesului soluţiei de piramidon cu care s-a precipitat iniţial aluminiul. După separarea precipitatului, se titrează o cantitate cunoscută de $AgNO_3$ *n*/10, în prezenţa alaunului feric ca indicator, cu filtratul care conţine excesul de sulfocianură.

Modul de lucru

Tehnica de lucru este cea descrisă la determinarea nichelului ca atare, cu menţiunea că se adaugă un exces mai mare de soluţie de 4% de piramidon, circa 35—40 ml.

Cîteva din rezultatele obţinute sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Soluţie $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ luată în lucru, ml	$KAl(SO_4)_2$ adăugat g	Ni corespunzător, g	Ni găsit, g	Diferenţa, mg	Δ, %
1	2	0,20	0,013722	0,01364	— 0,082	— 0,60
2	3	0,20	0,020583	0,02065	+ 0,067	+ 0,33
3	3	0,20	0,020583	0,02063	+ 0,047	+ 0,24
4	4	0,20	0,027444	0,02729	— 0,154	— 0,56
5	5	0,20	0,034305	0,03442	+ 0,115	+ 0,33
6	6	0,50	0,041166	0,04092	— 0,246	— 0,60
7	7	0,50	0,048027	0,04798	— 0,047	— 0,11
8	7	0,50	0,048027	0,04783	— 0,197	— 0,48
9	8	0,50	0,054888	0,05510	+ 0,212	+ 0,33
10	8	0,50	0,05 888	0,05507	+ 0,182	+ 0,30
11	9	0,50	0,061749	0,06161	— 0,139	— 0,29
12	9	0,50	0,061749	0,06163	— 0,119	— 0,18

1 ml $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ = 0,006861 g Ni

Concluzii

Metoda propusă de noi pentru dozarea volumetrică indirectă a nichelului, singur sau în prezenţa aluminiului, este uşor de executat, exactă şi rapidă. Metoda foloseşte reactivi accesibili oricărui laborator.

Laboratorul de chimie organică
Facultatea de Farmacie,
Cluj.

BIBLIOGRAFIE

1. Agladze şi Hoffmann, Zav. Lab, 2, 243, 1946.
2. Baboo A. C. şi Corotun N. V., Zav. Lab, 11, 10, 896, 1945.
3. Bogatchi, Dziubina şi Cossaia, Zav. Lab., 4, 1940.
4. Cambell, J. of. Anal. Chem., 2, 1888, p. 291.
5. Ciugaev, Ber. *38*, 1905, p. 2520 ; Z. Anal. Chem. *47*, 1908, p. 162.
6. Dick I. şi Ristici I., Studii şi cercetări ştiinţifice, seria ştiinţei chimice, Timişoara, nr. 3—4, 1957, p. 87.
7. Funk, Z. Anal. Chem., *45*, 1906, p. 503 ; C. B. 1 II, 1906, p. 912.
8. Friedheim şi Hasenclever, Z. Anal. Chem., *44*, 1905, p. 610.
9. Jonnasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Ediţia a 2-a, p. 152.
10. Jewett, An. Chem. J., *1*, 1879, p. 251 ; Z. Anal. Chem. *21*, 1882, 262.
11. Grenberg E. J. şi Genis N. I., Zav. Lab., 4, 1948, p. 491.
12. Grossmann şi Schuck A., Angew. Chem., *20*, 1907, p. 1642 ; C. B. II, 1907, p. 1356.
13. Liteanu C., Manual de chimie analitică cantitativă, Editura Tehnică, Bucureşti, p. 302, 445, 447.
14. Meinecke, Lehrbuch der Chemischen Analyse, vol. I, p. 607.
15. Macarovici Gh., Bul. soc. ştiinţ. Cluj, 9, 1939, p. 207—214.
16. Spacu Gh. Vasilescu Cl., Analele Univ. C. I. Parhon, 10, 1956, p. 55.
17. Spacu Gh. şi Ripan R., Bul. soc. ştiinţ, Cluj, 1921—1923, p. 325.
18. Sîrkomski V. S. şi Gubelbank S. M., J. Anal. Himii, 4, 1949, p. 146 şi 4, 1949, p. 203 şi vol, nr. 4, 1951.
19. Zommermann, Ann. *1*, 1878, p. 199 ; Z. Anal. Chem., *20*, 1881, p. 414.

DETERMINAREA MOLIBDENULUI DIN MOLIBDENITE ŞI CONCENTRATE DE MOLIBDENITE

Constanţa Gheorghiu şi Elena Rădulescu-Grigore
Facultatea de Chimie
Universitatea C. I. Parhon

Metodele de dozare ce au la bază formarea combinaţiilor complexe pentru determinarea diferitelor elemente, prezintă numeroase avantaje, printre care cele mai importante sînt rapiditatea şi precizia, datorită solubilităţii reduse şi greuăţilor moleculare mari ale acestor combinaţii.

Avantajele mai sus menţionate conduc la extinderea acestui tip de metode de dozare sub formă de combinaţii complexe din punct de vedere ştiinţific şi practic.

În lucrarea de faţă prezentăm determinarea molibdenului din molibdenite şi concentrate de molibdenite, aplicînd metoda de dozare a molibdenului sub formă de $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$.

În determinarea unui element din minereuri se caută aplicarea metodei care permite dozarea acestuia în prezenţa a cît mai multe elemente. Reacţia de formare a combinaţiei complexe $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ a condus la dozarea molibdenului macro [1] şi microgravimetric [2] în prezenţa a numeroase elemente printre care Zn, Co, Mn, Ni, Ca, Mg, Ba, Al, V, prin mascarea cu complexon, sau a elementelor Al, Fe, W, prin mascare cu tartrat de amoniu. Considerăm că metoda indicată de noi îndeplineşte condiţiile cerute şi poate fi aplicată cu succes pentru determinarea acestui element din minereuri şi concentrate.

Dezagregarea minereurilor se face prin topire alcalină-oxidantă. După adăugare de tartrat de amoniu, care complexează aluminiul şi wolframul, molibdenul se precipită în mediul slab amoniacal cu reactivul $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Uscarea precipitatului format de $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ se face cu alcool şi eter absolut, la vid. Rezultatele au fost comparate cu cele obţinute prin aplicarea unei alte metode gravimetrice, şi anume de dozarea molibdenului ca oxichinolat [3,4]. Se aplică minereului de molibden tot o dezagregare alcalină-oxidantă, iar molibdenul se precipită cu oxichinolină în mediul de acid clorhidric, la $pH = 3{,}3—7{,}6$, cînd se formează $MoO_2(Ox)_2$, care se usucă la etuvă la 120°C.

Aplicînd ambele metode la determinarea molibdenului din molibdenite şi concentrate, se constată rezultate concordante. Determinarea molibdenului sub formă de $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ prezintă avantajul că se poate determina molibdenul, fie macro-, fie microgravimetric, iar rapiditatea este mai mare datorită faptului că uscarea precipitatului se face la vid. În cazul cînd minereul conţine wolfram în cantităţi mici, rezultatele obţinute într-un timp foarte scurt prin metoda recomandată de noi, sînt bune.

Modul de lucru

Din minereul uscat la 105°C, se iau probe la balanţa analitică, în jur de 1 g, într-un creuzet de fier, se adaugă 5 g amestec de carbonat de sodiu şi carbonat de potasiu şi 2 g azotat de sodiu ; amestecul se acoperă cu 5 g hidroxid de sodiu în rotule. Topirea se face cu creuzetul acoperit cu capac, la început cu flacără mică, apoi se măreşte flacăra pînă la topire completă. Temperatura nu trebuie să depăşească 500°C. Timpul maxim pentru operaţia de dezagregare este în jur de 45 min. După răcire, se dizolvă topitura în apă caldă, iar desprinderea topiturii de pe pereţii creuzetului se face cu apă fierbinte. Se încălzeşte soluţia de 70—80°C, se filtrează în balon cotat prin filtru cu bandă albastră, spălînd cu o soluţie de carbonat de sodiu 1%. Molibdenul trece în filtrat ca molibdat alcalin. Se iau probe din balonul cotat, se neutralizează cu acid clorhidric, se adaugă tartrat de amoniu sau complexon pentru mascarea elementelor prezente, apoi se alcalinizează slab cu amoniac. Se trece un curent de hidrogen sulfurat, cînd se formează $[MoS_4]^{2-}$. Soluţia în volum de 20—80 ml, în funcţie de conţinutul în molibden, se tratează cu reactivul clorură-pentamminocromică, soluţie 0,3%. Reactivul se adaugă sub agitare şi în mic exces. Se continuă agitarea încă cîteva minute, apoi precipitatul cristalin sub formă de foiţe strălucitoare poate fi filtrat imediat printr-un creuzet cu masă filtrantă, adus în prealabil la greutate constantă prin spălare cu alcool şi eter absolut şi uscare în vid. Pentru a trece tot precipitatul în creuzet se utilizează o soluţie ce conţine 0,8 g reactiv şi 0,5 ml amoniac la 1 000 ml apă. Se continuă apoi spălarea precipitatului din creuzet cu alcool 95%, apoi cu alcool şi eter absolut şi se usucă în vid 5—10 min.

Factorul Mo = 0,2419 ($\log F = \bar{1}, 38364$).

Dacă conţinutul în molibden din molibdenite este sub 3%, se poate aplica metoda microgravimetrică, în care se variază numai volumul lichidului.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea probei	Cantitatea luată, g	Metoda cu $MoO_2(Ox)_2$, Mo %	Metoda cu $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$, Mo %
1	Concentrat de molibdenită (Băiţa)	0,1885	37,15	37,38
2	Concentrat de molibdenită (Băiţa)	0,3888	37.19	37,05
3	Concentrat de molibdenită (Băiţa)	0,4925	37,23	37,35
4	Concentrat de molibdenită (Băiţa)	0,5352	37,20	37,30
5	Molibdenită (Valea Ilenuţei Cerna)	0,1257	2,87	2,98
6	Molibdenită (Valea Ilenuţei Cerna)	0,5267	2,75	2,87
7	Molibdenită (Valea Ilenuţei Cerna)	0,7995	2,91	2,81
8	Molibdenită (Valea Ilenuţei Cerna)	1,0961	2,75	2,94

Prepararea reactivului

Reactivul utilizat în această metodă poate fi preparat după metoda lui O. Christensen [5].

Într-o eprubetă conţinînd amoniac lichid se introduce sodiu metalic şi sare Mohr [6], în proporţie de 0,05 g sodiu şi 0,02 g sare Mohr la 80 ml amoniac lichid. Se adaugă apoi, în mici cantităţi, clorură cromică anhidră, astfel încît să rămînă un mic exces de amoniac. Se lasă apoi eprubeta să revină cu încetul la temperatura ambiantă, pînă ce excesul de amoniac a fost evaporat. Masa rezultată se trece într-o pîlnie Büchner şi se spală cu apă rece pînă ce o porţiune din filtrat mai mare are o nuanţă galben slab. Prin tratarea filtratului cu acid azotic se obţine $[Cr(NH_3)_6]$ $(NO_3)_3$. Trebuie menţionat faptul că în cazul cînd se lucrează cu amoniac perfect uscat, randamentul în hexamină creşte, în timp ce în caz invers, se măreşte randamentul în pentammină. Re-

ziduul roşu rămas în pîlnie după extragerea cu apă se fierbe cu acid clorhidric. Produsul este apoi filtrat şi spălat de cîteva ori cu apă rece. Substanţa rămasă pe filtru se dizolvă cu apă caldă, iar filtratul se prinde în acid clorhidric răcit la gheaţă. Pulberea roşie de $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ obţinută se filtrează, se spală cu foarte puţină apă rece, apoi cu alcool şi se usucă pe placa poroasă.

Recuperarea reactivului se face în modul următor: filtratele adunate ce conţin reactivul se tratează cu acid clorhidric concentrat, iar după răcire se filtrează. Purificarea se face prin dizolvare cu apă fierbinte direct pe pîlnia Büchner, iar filtratul este prins în acid clorhidric concentrat răcit la gheaţă.

Concluzii

În lucrarea de faţă se extinde metoda de dozare a molibdenului sub formă de $[MoS_4]$ $[Cr(NH_3)_5Cl]$ la determinarea molibdenului din molibdenite şi concentrate de molibdenite.

Metoda prezintă avantajul că determinarea molibdenului se poate face macro- şi microgravimetric, iar timpul necesar unei dozări este scurt, uscarea precipitatului făcîndu-se în vid.

De asemenea, metoda permite dozarea molibdenului în prezenţa a numeroase alte elemente existente în molibdenite, ca: Fe, Al, Zn, Cu, V, W.

BIBLIOGRAFIE

1. Spacu G. şi Gheorghiu C., Comunicările Acad. R.P.R., tom. *V*, 5, p. 853—857, 1955.
2. Spacu P. şi Gheorghiu C., Z. anal. Chem., *159*, p. 209, 1958.
3. Bălănescu G., Ann. Chim. anal., *2*, p. 12, 256, 1930; Z. anal. Chem., *83*, p. 470, 1931.
4. Vinogradov A. V. şi Evseeva T. I., Zavodskaia Laboratoria, *25*, 5, p. 550, 1959.
5. Christensen O., Z. anorg. Chem., *4*, p. 229, 1889.
6. Oppegard L. A. şi Bailarejr C. J., Inorg. Synthesis, *3*, p. 153, 1950; C.Z. p. 1459, 1952.

DOZAREA COLORIMETRICĂ A P_2O_5

Ing. A. Popescu

Metoda pentru dozarea colorimetrică a P_2O_5 prin formarea complexului fosfovanado-molibdenic este precisă şi sensibilă.

Intensitatea culorii galbene a complexului format este proporţională cu cantitatea de P_2O_5 prezentă în amestecul luat spre analiză; ea se determină prin măsurarea absorbţiei luminii între 350 mμ şi 450 mμ, în comparaţie cu soluţiile etalon, a căror intensitate — funcţie de concentraţii în P_2O_5 cunoscute — se înscriu pe o curbă de calibrare sau de etalonare.

Determinările efectuate în laborator cu fotocolorimetrul sovietic FCK-M au arătat că culoarea complexului format este stabilă după o oră de la adăugarea reactivilor, menţinîndu-se constantă cîteva zile.

Determinările s-au efectuat în felul următor:

I. **Stabilirea curbei de etalonare**

Prepararea reactivilor

1. Vanadat de amoniu 0,25% : 2,5 g metavanadat de amoniu se introduc în 500 ml apă fierbinte şi se amestecă pînă la dizolvare. După răcire, se adaugă 20 ml acid azotic ($d = 1,4$) şi se completează cu apă la 1 000 ml. Reactivul se păstrează în sticle de culoare închisă (polietilenă).

2. Molibdat de amoniu 5% : 50 g molibdat de amoniu se dizolvă în 600 ml apă, se amestecă şi se încălzeşte uşor (fără fierbere). După dizolvarea totală a molibdenului soluţia se răceşte, se filtrează şi se completează cu apă pînă la 1 000 ml. Reactivul se păstrează în sticle de culoare închisă (polietilenă).

3. Soluţia HNO_3: se face o soluţie de HNO_3 ($d = 1,4$) şi apă, în proporţie de 1 p HNO_3 : 2 p apă.

4. Soluţia etalon: 10 g superfosfat căruia i s-a determinat gravimetric conţinutul în P_2O_5 solubil în apă, se trec într-un balon cotat de 500 ml, se adaugă 400 ml apă şi se agită 30 min. Se completează cu apă pînă la semn, se omogenizează şi se filtrează. Din filtrat se iau cu pipeta 10 ml şi se diluează cu apă la 100 ml într-un balon cotat (soluţiile etalon cu care s-a lucrat conţineau 0,33—0,36 mg/cm³).

5. Soluţia reper: într-un balon cotat de 100 ml se introduc 20 ml soluţie HNO_3, 15 ml vanadat de amoniu şi 15 ml molibdat de amoniu şi se aduce la semn.

6. Executarea probelor: în baloane cotate de 100 ml se pun pe rînd 19 ml soluţie etalon de P_2O_5, 20 ml

Tabela 1

Nr. probei		P_2O_5 gravimetric, %	P_2O_5 colorimetric, %
36 S	1 zi	16,33	16,2
37 S	1 zi	16,33	16,5
36 T	1 zi	20,24	19,7
18 T		22,93	22,0
18 S		18,83	18,2
19 S		18,81	19,0
4 AS		17,08	16,9
38 S		14,87	15,41
6 AS		15,30	15,3
38 S	1 zi	15,87	16,3
37 AS	7 zile	18,54	18,60
3 AT		19,96	20,60
37 T	7 zile	20,84	20,60
40 S		15,35	15,20
28 S		17,33	17,60
29 T		20,82	20,40
29 S		17,58	17,0
43 S	o oră	15,30	15,39
42 S	o oră	14,88	14,80
32 T	7 zile	22,27	21,90
33 T	7 zile	20,82	21,4
28 S		17,20	17,6
29 T		20,40	20,4
29 S		17,40	17,0
43 S	o oră	15,30	15,39
42 S	1 zi	15,00	14,80
43 T		19,20	18,80
42 T		19,50	19,20
14 AS		15,83	16,00
12 AS		17,47	17,65
12 AT	7 zile	20,26	20,60
14	o oră	14,10	14,63
10 bis S		18 55	17,95
10 bis T	7 zile	21,10	21,2
8 BT	7 zile	20,82	21,44
I6 A	o oră	16,08	16,56
16 T	o oră	22,16	22,10
46 S	7 zile	17.95	18,00
46 T	7 zile	20,90	21 60
47 S	7 zile	17,66	18,08
47 T	7 zile	20,25	20,80

soluție acid azotic, 15 ml soluție vanadat de amoniu și 15 ml soluție molibdat de amoniu ; se completează cu apă distilată la semn și se agită bine. După 60 min de la prepararea soluțiilor, se toarnă conținutul baloanelor în cuvă, se introduc în colorimetru ; în același timp se pune în cuva 2 soluția reper și se citește valoarea extincțiilor. Cu rezultatele obținute se trasează o curbă.

II. **Determinarea P_2O_5 solubil din superfosfat**

10 g superfosfat se introduc într-un balon cotat de 500 ml, se adaugă 400 ml apă și se agită 30 min. Se completează apoi balonul cu apă la semn, se omogenizează și se filtrează printr-un filtru uscat, într-un balon uscat. Primii 50 ml filtrat se aruncă. Din filtrat se iau cu o pipetă 10 ml, se introduc într-un balon cotat de 100 ml și se aduc la semn cu apă distilată. Din această soluție, se introduc 5 ml într-un balon cotat de 100 ml și se adaugă 20 ml soluție acid azotic, 15 ml soluție vanadat de amoniu și 15 ml soluție molibdat de amoniu, se completează la semn cu apă distilată și se omogenizează. După 60 min se toarnă soluția în cuvă și se măsoară extincția în comparație cu soluția reper. Conținutul în % de P_2O_5 solubil în apă din superfosfat se calculează după formula :

$$P_2O_5 \text{ solubil în apă } \% = a \times 10\%$$

în care a este cantitatea în mg de P_2O_5 citită pe curba etalon, pe baza măsurării extincției.

III. **Determinarea P_2O_5 total în superfosfat**

5 g superfosfat se introduc într-un pahar de 250 ml, se umezesc ușor cu apă, se adaugă 50 ml H_2SO_4 conc. și 20 ml HNO_3 conc. Paharul se încălzește pe sită cu azbest pînă cînd apar vapori albi de SO_2. După răcire, se trece amestecul într-un balon cotat de 500 ml, în care s-au pus în prealabil 200 ml apă distilată, se răcește, se aduce la semn și se omogenizează. Se filtrează printr-un filtru uscat, într-un pahar uscat.

În continuare, se procedează ca la determinarea conținutului de P_2O_5 solubil în apă.

Cantitatea în % de P_2O_5 total din superfosfat se calculează după formula :

$$P_2O_5 \% \text{ total} = a \times 20\%$$

în care a este cantitatea în mg de P_2O_5 citită pe curba etalon, pe baza măsurării extincției.

Rezultatele determinărilor efectuate sînt redate în tabela 1.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

INTEGRATOR HIDRAULIC APLICAT LA PROCESE DE DIFUZIUNE

Stud. Didina Cojereanu, stud. N. Florescu, stud. M. Oprescu, stud. Fl. Goilan, anul IV,
Facultatea de Chimie Industrială, Institutul Politehnic, Timișoara.
Conducător științific : Asistent ing. Gr. Pop

Posibilitatea aplicării mașinilor de calcul numai la rezolvarea unor anumite probleme pentru care au fost create, și faptul că nu pot fi folosite prin analogie constituie principalul lor dezavantaj, face ca extinderea domeniului lor de aplicabilitate să fie mereu o problemă acută.

Prin utilizarea integratorului hidraulic la calculul proceselor de difuziune, prezenta lucrare se înscrie în această sferă de preocupări. În același timp permite rezolvarea ecuațiilor diferențiale ale difuziunii în regim nestaționar pentru care au putut fi obținute pînă în prezent, prin metoda similitudinii, numai soluții particulare [1].

Integratorul hidraulic a fost utilizat de Luchianov la rezolvarea proceselor de transmisie a căldurii în regim nestaționar [2,3] bazîndu-se pe analogia care există între fenomenele de scurgere a lichidelor în capilare și transmisia căldurii.

Analogia dintre fenomenele de transfer de masă și transmisia căldurii ne-a condus la ideea aplicării integratorului hidraulic la calculul proceselor de difuziune, care apar la studiul a numeroase procese tehnologice din industria chimică : uscarea, evaporarea, distilarea, adsorbția, absorbția etc.

Integratorul hidraulic experimentat, a cărui schemă de principiu este redată în fig. 1, este constituit din nouă eprubete de sticlă cu diametrul de 13,4 mm, legate prin capilare cu rezistențe riguros egale ($\rho = 1\,070$ ore/m²). Condițiile inițiale respectiv legea inițială a distribuției înălțimilor lichidului în eprubete, se realizează cu ajutorul unei pompe de vid. Condițiile limită ale problemei studiate se stabilesc cu ajutorul a două vase de nivel marginale.

Aparatul a fost verificat în cazul proceselor de transmisie a căldurii în regim nestaționar și a dat rezultate mai bune decît metoda grafică a diferențelor finite.

Pentru calculul proceselor de difuziune cu ajutorul integratorului hidraulic, este necesar să se determine ecuațiile de analogie a sistemului hidraulic cu cel de difuziune și să se deducă relația care dă raportul timpilor în sistemul hidraulic și de difuziune.

Se consideră un cilindru împărțit în n părți, în care difuziunea se face în regim nestaționar. Se asimilează difuziunea gazului în cilindru cu curgerea lichidului prin capilarele eprubetelor integratorului hidraulic.

Prin aplicarea legii lui Poisseulle pentru curgerea lichidelor în regim laminar, se de-

monstrează că volumul de lichid ce trece de la eprubeta $n+1$ la n este direct porporțional cu

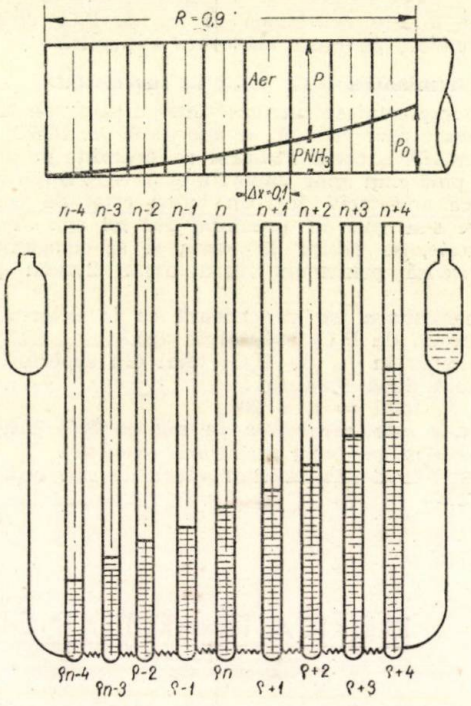


Fig. 1. Schema integratorului hidraulic.

diferența înălțimilor lichidului din eprubete și invers proporțional cu rezistența hidraulică :

$$V_{n+1,n} = \frac{h_{n+1,n} - h_n}{\rho_{n+1,n}} \cdot \qquad (1)$$

Ținînd seamă de ecuația pentru difuziune :

$$G = DF\frac{\Delta C}{\Delta x} \text{ și notînd } \frac{DF}{\Delta x} = \frac{1}{r}$$

se obține o expresie analogă pentru transferul de masă :

$$G_{n+1,n} = \frac{C_{n+1,} - C_n}{r_{n+1,n}} \cdot \qquad (2)$$

Bilanțul de materiale pentru cele două sisteme se scrie :

$$(V_{n+1,n} - V_{n,n-1})\ \Delta\tau_N = h_n S_n \qquad (3)$$

$$(G_{n+1,n} - G_{n,n-1})\ \Delta\tau_D = F\Delta x\, C. \qquad (4)$$

Se rezolvă similar ecuațiile (1) cu (3) și (2) cu (4) :

$$a_V\, a\tau_H = a_S\, a_h \qquad (5)$$

$$a_G\, a\tau_D = a_F\, a_x\, a_c \qquad (6)$$

$$a_V = \frac{a_h}{a_\rho} \qquad (7)$$

$$a_G = \frac{a_c}{a_r} \qquad (8)$$

Se înlocuiește a_V și a_G din (7) și (8) în (5), respectiv (6)

$$a\tau_H \frac{a_h}{a_\rho} = a_S\, a_h\ ;\ a\tau_H = a_S\, a_\rho \qquad (9)$$

$$a\tau_D \frac{a_c}{a_r} = a_F\, a_x\, a_c\ ;\ a\tau_D = a_F\, a_x\, a_r \qquad (10)$$

Făcînd raportul între (9) și (10) se obține :

$$\frac{a\tau_0}{a\tau_H} = \frac{a_F\, a_x\, a_r}{a_S\, a_\rho}$$

și introducînd scările de asemănare în locul indicatorilor de similitudine

$$\frac{\frac{\Delta\tau_D}{\Delta\tau'_D}}{\frac{\Delta\tau_H}{\Delta\tau'_H}} = \frac{\frac{F}{F'} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta x'} \cdot \frac{R}{R'}}{\frac{S}{S'} \cdot \frac{\rho}{\rho'}}$$

iar după regruparea termenilor :

$$\frac{\Delta\tau_D}{\Delta\tau_H} \cdot \frac{S\rho}{F\Delta x r} = \frac{\Delta\tau'_D}{\Delta\tau'_H} \cdot \frac{S'\rho'}{F'\Delta x' r'} = \text{const.} \qquad (11)$$

Se trece de la timpi, capacități și rezistențe la raportul lor :

$$\frac{\Delta\tau_D}{\Delta\tau_H} = a\tau_{H,D}\ ;\ \frac{F\Delta x}{S} = a_c\ ;\ \frac{r}{\rho} = a_{r,\rho}$$

și ecuația (11) devine :

$$\frac{a\tau_{D,H}}{a_c\, a_{r,\rho}} = \text{const.}$$

Conform primei teoreme a similitudinii, raportul între indicatorii de similitudine este egal cu unu dacă fenomenele sînt similare:

$$\frac{\Delta\tau_H}{\Delta\tau_D} = \frac{F\Delta x r}{S\rho} = 1$$

de unde :

$$\frac{\Delta\tau_D}{\Delta\tau_H} = \frac{F\Delta x r}{S\rho} \qquad (12)$$

sau

$$\frac{\Delta\tau_D}{\Delta\tau_H} = \frac{F\Delta x \frac{\Delta x}{F \cdot D}}{S\rho}$$

și final rezultă ecuația :

$$\frac{\Delta\tau_D}{\Delta\tau_D} = \frac{\Delta x^2}{DS\rho} \cdot \qquad (13)$$

Verificarea posibilității utilizării integratorului hidaulic la calculul proceselor de difuziune s-a făcut prin găsirea soluției analitice a unui caz particular al procesului de difu-

ziune reprezentat prin difuziunea amoniacul · într-un cilindru cu lungimea $2R = 1{,}8$ m, în aer (fig. 1).

Integrarea ecuației generale a difuziunii în regim nestaționar :

$$\frac{\delta p}{\delta \tau} = \frac{D\,\delta^2}{\delta x^2}$$

dă pentru acest caz particular soluția :

$$p = \frac{4}{\pi} e^{-D\frac{\pi^2}{4R^2}\tau} \cdot \cos\frac{\pi}{2R}x - \frac{4}{3\pi} e^{-D\frac{9\pi^2}{4R^2}\tau} \cdot$$

$$\cdot \cos\frac{3\pi}{2R}x + \frac{4}{5\pi} e^{-D\frac{25\pi^2}{4R^2}\tau} \cdot \cos\frac{5\pi}{R}x - \cdots \quad (14)$$

În fig. 2 și 3 s-a reprezentat grafic ecuația (14) la x, respectiv τ, constant și punctele obținute cu integratorul hidraulic. Concordanța este satisfăcătoare.

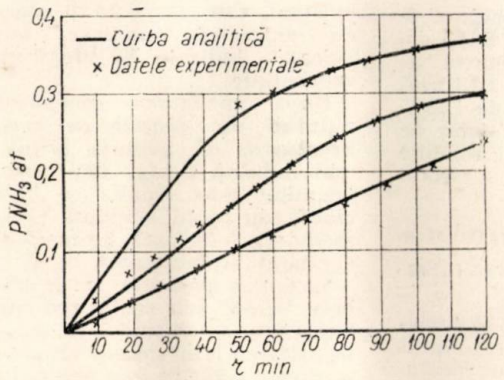


Fig. 2. Variația presiunii parțiale a NH_3 cu timpul.

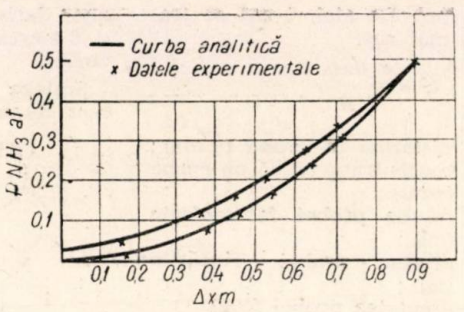


Fig. 3. Variația presiunii parțiale a NH_3 cu distanța x.

Notații

p	— presiunea parțială a amoniacului	at
τ	— timp	h
V	— volumul de lichid scurs	m^3
G	— cantitatea de substanță difuzată	kg
r	— rezistența la difuziune	h/m^2
ρ	— rezistența hidraulică	h/m^2
h	— denivelare	m
D	— coeficient de difuziune	m^2/h
R	— lungimea cilindrului de difuzie	m
a_i	— indicatori de similitudine	—
n	— număr întreg	—

BIBLIOGRAFIE

1. Casatchin A. G., Procese și Aparate principale în Industria Chimică, Ed. Tehnică, București, 1953.
2. Luchianov V. G., Uzb. A. X. C.C.C.P., Omg. mex. nayk *2*, 58, 1938.
3. Lîcov A. V., Teoria teploprovodnosti, Moscova, 61—66, 1952.

SCURTE COMUNICĂRI

W. H. Unterman : **Dozarea colorimetrică a nistatinei (Fungicidinei)**

Pentru dozarea nistatinei se cunosc pînă în prezent doar metode spectro-fotometrice : V. Korceaghin, D. Doskočilova și I. Hess. Pe baza indicației sumare E. L. Hazen și R. Brown, că nistatina posedă proprietăți reducătoare, s-a studiat aplicarea unor reactivi folosiți la dozarea colorimetrică a altor antibiotice cu însușiri asemănătoare. Rezultate bune s-au obținut cu reactivul arseno-molibdat, care a fost folosit la dozarea eritromicinei de D. Perlman. Condițiile de lucru sînt aceleași ca la metoda amintită, cu remarca că s-a redus durata analizei, renunțînd la evaporarea la sec a probelor, înainte de efectuarea reacției de culoare.

Modul de lucru. Trasarea curbei etalon. O cantitate de nistatină standard se dizolvă în cîțiva ml dimetilformamidă, aducînd cu apă distilată pînă la o concentrație de 100 γ/ml. În cinci eprubete se introduc succesiv 2 ; 1,5 ; 1 ; 0,5 și 0,2 ml soluție, completînd pînă la 2 ml cu apă distilată, ultimele patru probe. Se pipetează cîte 2 ml H_2SO_4 6 *n* și 1 ml reactiv arsenomolibdat (preparat după V. C. Asatianii, diluat în prealabil cu două părți a.d.). Probele se fierb 15 min pe baie de apă și, după răcire, se aduc cantitativ în cinci balonașe cotate de 25 ml, aducînd cu apă la semn. Soluțiile se fotometrează la aparatul FEK-M pe filtrul nr. 4 (roșu) sau la Pulfrich pe filtrul S_{42}. Ca martori se folosesc 2 ml a.d. tratați ca și probele. Rezultatele se înscriu grafic (fig. 1), pe abscisă punînd concentrațiile soluțiilor fotometrate, iar pe ordonată extincțiile respective.

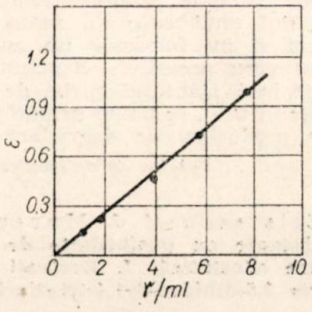


Fig. 1.

Dozarea unei probe de nistatină : o cantitate precis cîntărită se dizolvă în 2—3 ml solvent și se diluează pînă la circa

50—100 γ/ml. De aici, 2 ml se tratează ca mai sus.

$$C = \frac{a.\,d,e.}{2\ g},$$

în care :

C este nistatină în probă (γ/mg) ;
a — concentrația citită pe curbă (γ/ml) ;
d — diluția probei fotometrate (ml) ;
e — diluția probei cîntărite (ml) ;
g — greutatea probei (mg).

Sensibilitatea metodei : 20 γ/ml. Durata analizei : 25 min.

Dozarea nistatinei din tablete. Se dizolvă o tabletă în 30 ml solvent, se filtrează. După diluare (1 ml filtrat la 100 ml cu a.d.) se procedează ca mai sus.

$$A = \frac{a.25.100.30}{2} = 37\,500\ a,$$

în care :

A — nistatină (mg/tabletă)
și *a* — concentrația citită pe curbă (γ/ml).

Dozînd comparativ nistatina colorimetric și prin metoda V. Korceaghin, s-au obținut rezultatele date în tabela 1.

Tabela 1

Felul probei s	Cîntărit, mg	Colorimetric		Spectrofotometric	
		găsit, mg	eroare, %	găsit, mg	eroare, %
Produs pur	35,80	34,37	— 3,96	33,81	— 5.0
		34,12	— 4,66	34,15	— 4,59
	23,77	22,95	— 3,4	22,77	— 4,3
		23,62	— 0,6	22,21	— 6,5
Tablete	eticheta	219		215	
	200 mg	204		206	
		195		194,2	

Observații. La tablete nu s-au calculat erorile, deoarece produsele comerciale nu conțin exact cantitatea prescrisă. O tabletă conține 500 000 unități (2 500 unități = 1 mg).

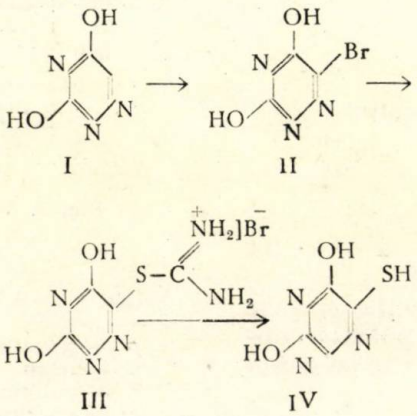
Rezultă o concordanță între aceste metode. Metoda colorimetrică are avantajul unui consum redus de solvent și nu folosește un aparat uneori greu accesibil. Spectrofotometric însă, stabilind curba de absorbție în U.V., se poate urmări prezența produșilor de degradare.

Fabrica de antibiotice Iași

C. Cristescu și J. Marcus : **Substanțe cu posibilitate de acțiune citostatică. I. Derivați din seria 3,5-dihidroxi-1,4-triazinei**

Recentele lucrări asupra activității antitumorale a derivaților din clasa 3,5 - dihidroxi - 1,2,4-triazinelor (6-aza-uracilului) pe de o parte și a mercapto-pirimidinelor pe de altă parte, au condus la ipoteza obținerii unor derivați de tipul 6-izotiouroniu și 6-mercapto-3,5-dihidroxi-1,2,4-triazină.

Sinteza acestor derivați s-a efectuat după următoarea schemă :



I II III IV

Bromhidratul de 3,5-dihidroxi-6-izo-tiouroniu-1,2,4-triazină (III) s-a obținut prin acțiunea tioureei asupra 3,5-dihidroxi-6-brom-1,2,4-triazinei (II) în raport molar de 1,15:1, în alcool etilic la reflux timp de 16 ore. Cristale slab gălbui, solubile în apă, cu p.t. 234—236°C (descompunere).

$C_4H_6O_2N_5SBr$ { Calculat N%: 26,12 ; S% : 11,96; Br% : 29, 80 / Găsit : N% : 26,31 ; S% : 11.82 ; Br.% : 29,45

3,5-dihidroxi-6-mercapto-1,2,4-triazina, (IV), sare disodică, se obține prin hidroliza lui (III) în mediu alcalin (NaOH *n*/1). Cristale galbene portocalii, ușor solubile în apă, insolubile în alcool cu p. t. de 327—329°C (descompunere).

$C_3HN_3O_2SNa_2 . H_2O$ { Calculat : N% : 20,28 ; S%: 15,48; Na%: 21,76 / Găsit : N% : 20,46 ; S% : 15,70 ; Na% : 21,60

Acțiunea citostatică se experimentează la Institutul Oncologic din București (prof. Oct. Costăchel). Lucrarea a fost executată la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice-București.

M. Popa și M. Sterescu : **Identificarea și dozarea teofilinei în prezența glucozei și a salicilatului de sodiu, prin cromatografie pe hîrtie**

Teofilina se asociază adeseori cu glucoză și salicilat de sodiu, sub formă de soluții injectabile.

Identificarea și dozarea teofilinei în acest amestec este foarte dificilă în cazul metodelor chimice.

Dintre metodele fizico-chimice încercate, cromatografia pe hîrtie ne-a dat cele mai bune rezultate. S-a folosit metoda descendentă, în sistemul alcool butilic-apă (30:15), pe hîrtie Whatman nr. 1.

După separare, teofilina și salicilatul de sodiu pot fi identificați la lumină ultravioletă. Teofilina se prezintă ca o pată cu fluorescență galbenă în apropierea liniei de start (Rf = 0,16) în timp ce salicilatul de sodiu apare ca o pată cu fluorescență albastră (Rf = 0,60).

Pentru verificare, se pulverizează hîrtia cu o soluție apoasă de fluoresceină, 0,005% ; teofilina apare ca o pată neagră, pe fond fluorescent galben.

Pentru dozare ne putem folosi de suprafața petelor teofilinei probă și etalon, care sînt proporționale cu concentrația ; se pot măsura planimetric suprafețele probei și etalonului, sau se pot cîntări, după decupare, suprafețele de hîrtie corespunzătoare probei și etalonului.

T. Șisman, V. Roșianu, G. Enache și V. Popa : **Un nou procedeu de obținere a extractului de drojdie de bere**

Scopul lucrării a fost obținerea unui extract calitativ superior celui existent, care să poată fi comparat cu extractele similare, socotite „ideale", indicate în literatura de specialitate.

După analizarea componenților naturali din drojdia de bere, se precizează că materia primă cea mai indicată pentru fabricarea extractului este drojdia de bere lichidă sau pastă, obținută prin fermentarea inferioară (primară și secundară) la fabricarea berei.

Enzimele prezente în drojdia de bere lichidă sau pastă, provoacă la temperatura obișnuită o serie de transformări în special asupra substanțelor proteice și a hidraților de carbon macromoleculari (glicogen, hemiceluloze), precum și asupra grăsimilor și compușilor organici de fosfor.

Autoliza drojdiei, a cărei dinamică nu este complet lămurită, arată o creștere evidentă a conținutului în vitaminele B_1, B_2, F și PP, în proporție de cel puțin 400%. De asemenea, substanțele proteice în marea lor majoritate sînt transformate în aminoacizi sau polipeptide în amestec de aminoacizi.

S-a dovedit că autoliza cu bune rezultate depinde de temperatură, conținut în apă și vîrsta drojdiei. Solventul cel mai apropiat pentru obținerea acestui extract total este apa și anume apa pe care o conține drojdia de bere lichidă în proporție de 85%. Cu ajutorul apei se poate extrage aproape totalitatea substanțelor active din drojdie.

După autoliză (care se face în prezența unui conservant) se încălzește maceratul la 80°C timp de 5 min, după care se filtrează pentru a obține o soluție limpede. Se repetă operația de extracție (modificată) asupra reziduului, iar macerațiile reunite se concentrează în vid la 40—50°C pentru obținerea unui extract cu umiditate cuprinsă între 25 și 30%.

Folosind o tehnică de lucru, așa cum sumar s-a arătat mai sus, se obține un extract de drojdie de

bere, asupra căruia pînă în prezent s-au executat circa 500 determinări şi care comparat cu extractele socotite de literatură ca fiind „ideale", este mult superior din punct de vedere calitativ.

Produsul realizat are următoarele caracteristici medii :

aspect	— masă semifluidă omogenă
culoare	— brun deschis pînă la brun roşcat
gust	— plăcut
*p*H soluţie 5%	— 4,8
umiditate	— 24 %
cenuşă	— 11,2 %
azot total	— 8,8 %
azot aminic	— 4,35 %
azot total	— 0,49
vitamina B_1	— 31,0 mg %
vitamina B_2	— 34,9 mg %
vitamina F. PP	— 120 mg %

Valorile date în tabela de mai sus se referă la substanţa uscată înafară de umiditate şi *p*H.

Au fost dozaţi sau identificaţi în extract, următorii aminoacizi esenţiali (7) şi neesenţiali (4) : triptofan, metionină, arginină, valină, lisină, leucină, treonină, acid glutamic, glicocol, alanină, serină, care sînt prezenţi în proporţie de 0,8—6% fiecare.

Ţinînd seamă de condiţiile blînde în care se obţine acest extract, se presupune prezenţa în extract şi a următorilor factori : vitamina B_6, vitamina H_1 (P.A.B.), vitamina H (Biotina), vitamina B_4, vitamina B_5, acid pantotenic, cholina. Produsul este liber de enzime sau alţi factori adăugaţi.

În concluzie extractul realizat este superior din punct de vedere calitativ extractelor de acest gen existente în comerţ şi socotite ca fiind cele mai bune.

Procedeul de lucru este simplu, reproductibil şi cu randamente sporite, iar preţul de cost micşorat.

Industria Chimico-Farmaceutică nr. 2

R. Vasiliev, V. Scîntee, Gr. Anastasescu şi J. Fruchter : **Dozarea complexometrică a fosforului organic din fitină.** Nota I. **Contribuţii la studiul fitinatului de bismut**

Într-o lucrare publicată în colecţia de lucrări a Conferinţei naţionale de farmacie (pag. 160—167 din 1958), am stabilit o metodă complexometrică de dozare indirectă a PO_4^{III} prin intermediul Bi^{III} în mediu de acid azotic diluat, folosind drept indicator violet de pirocatehină.

Bazîndu-ne pe această metodă, am stabilit un procedeu convenabil pentru dozarea fosforului fitinic (legat organic) alături de fosforul mineral. În prealabil ne-am orientat cercetările asupra fitinatului de bismut, pe care l-am preparat în acest scop după următorul procedeu :

0,5 g fitină (uscată la 105°C) se tratează cu 7 ml soluţie 10% acid azotic, se precipită cu 40 ml soluţie de azotat de bismut (0,05 *M* azotat de bismut în 0,8 *M* acid azotic) şi se completează cu apă la 100 ml. Se filtrează, se spală precipitatul cu acid azotic (2,5%) apoi cu alcool, eter şi se usucă la 40°C. Se obţin 0,92 g.

La 105°C se pierd aproximativ 4 5% apă în raport cu substanţa uscată la 40°C. Prin analiza elementară a fitinatului de bismut uscat la 105°C, s-a obţinut : C% = 4,53 ± 0,02 ; H% = 0,76 ± 0,02 ; P% = 12,13 ± 0 04 ; Bi % = 54,57 ± 0,2 — restul oxigen, iar la calcinare s-a obţinut un reziduu format din : P% = 13,65 ; Bi% = 61,74 ; restul oxigen. Reziduul este pirofosfat de bismut $(P_2O_7)_3Bi_4$.

Faţă de formula probabilă propusă de S. Otolski, $C_6H_6O_{24}P_6Bi_4$, rezultatele noastre arată la 105°C existenţa unui fitinat de bismut cu următoarea formulă : $C_6H_6O_{24}P_6Bi_4.3H_2O$, iar la 40°C existenţa unui fitinat de bismut cu următoarea formulă : $C_6H_6O_{24}P_6Bi_4.7H_2O$.

În toate cazurile raportul P:Bi se menţine 3/2.

Studiul solubilităţii fitinatului de bismut în soluţie de acid azotic la *p*H cuprins între 0,45 şi 0,95 (control potenţiometric), au condus la datele din tabela 1.

Tabela 1

*p*H	Fitinat de bismut, mol/l
0,45	$7,5 \cdot 10^{-5}$
0,55	$4,75\ 10^{-5}$
0,60	$3,50\ 10^{-5}$
0,70	$2,75 \cdot 10^{-5}$
0,90	$1,25 \cdot 10^{-5}$

Precipitarea cantitativă a fitinatului de bismut între *p*H = 0,55—0,60, are loc după 2 ore.

În concluzie, datele obţinute de noi arată că fitina precipită cu Bi^{III} în mediu de acid azotic diluat, în condiţii avantajoase, cu formare de fitinat de bismut.

Raportul P/Bi din fitinatul de bismut este 3/2, spre deosebire de fosfatul de bismut în care acest raport este de 1/1.

Aceste date au permis să se dozeze fosforul legat organic din fitină alături de fosforul mineral.

Totodată s-a dovedit existenţa fitinatului de bismut cu $7H_2O$ la 40°C şi cu 3H_O la 105°C.

Lucrare efectuată la Institutul de Cercetări Farmaceutice şi Controlul Medicamentelor.

M. Sterescu, M. Boteanu şi S. Arizan : **Studiul spectral în infraroşu la trei derivaţi din clasa aril-amino-alchiltioeterilor**

În cadrul cercetărilor originale efectuate în Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din Bucureşti, s-a efectuat un studiu în infraroşu la trei substanţe nedescrise încă în literatură : *1)* clorhidrat de piperidino-etil-fenil-tioeter (A I) ; *2)* clorhidrat de piperidino-etil-4-etoxi-fenil-tioeter (A_{II}) ; *3)* clorhidrat de piperidino-etil-4-acetil-fenil-tioeter (A_{III}). Substanţele A_{II} şi A_{III} au

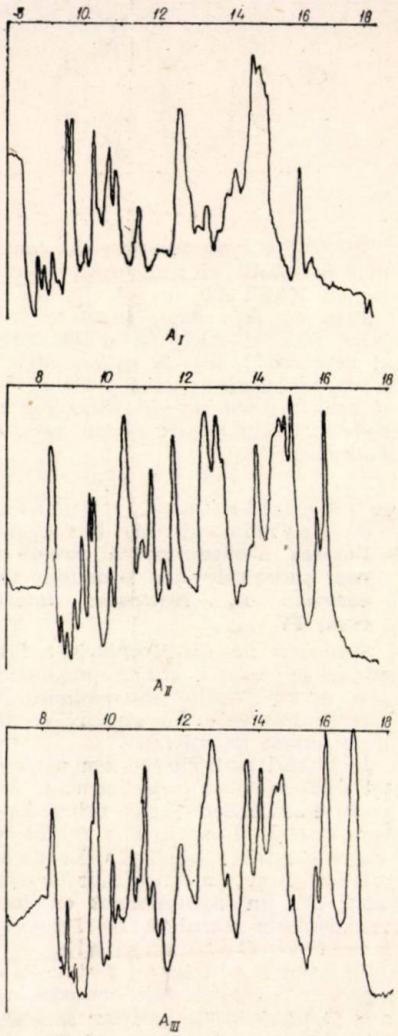
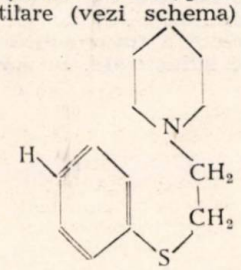
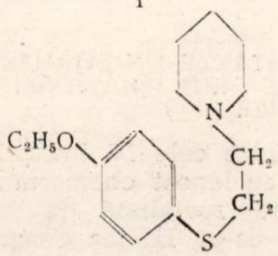


Fig. 1.

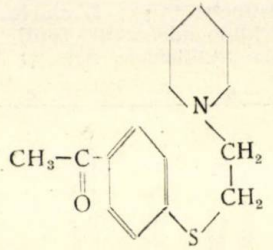
fost obţinute din A I , prin etoxilare şi acetilare (vezi schema) :



A_I



A_{II}



A_{III}

Prezentăm spectrogramele obținute în soluții cloroformice, în domeniul 700—1 800 cm^{-1} (fig. 1).

Față de A_I, A_{II}, prezintă trei benzi caracteristice la 1 258, 1 170 și 1 050 cm^{-1}, iar A_{III} prezintă o bandă caracteristică la 1 367 cm^{-1} și una la 1 688 cm^{-1}. Spectrogramele au fost obținute cu un spectrofotometru UR_{10}.

R. Vasiliev, I. Burnea, A. Cosmin și M. Mangu: **Dozarea nitritometrică directă a unor sulfamide din produsele industriale la indicator intern oranj IV**

Termenul de nitritometrie a fost propus de autori (1958), înțelegînd prin acesta acele determinări în care se folosește ca reactiv de titrare soluția de nitrit.

În lucrări anterioare am prezentat dozarea unor medicamente cu grupare aminoaromatică primară pe baza reacției diazotării în mediu de acid clorhidric, folosind KBr drept catalizator și ca indicator intern oranj IV, un azocolorant cu rest difenilaminic studiat de Porai-Koșit și Cervinskaia.

Cu această ocazie au fost arătate aspectele teoretice ale metodei, unele particularități, precum și avantajele pe care le prezintă față de indicatori externi.

Cercetările noastre ne-au permis să aplicăm această metodă la dozarea directă a unor sulfamide din produsele industriale. În acest scop am folosit următoarele specialități: Septazol, Fedrocaină, Unguent sulfamidat (F.R.VII), Sulfanil pomadă, fabricate de industria indigenă, precum și amestecul de sulfamide Marfanil-Prontalbin.

Modul de lucru. Pentru dozarea sulfanilamidei din Septazol, din Marfanil-Prontalbin, precum și a sulfacetamidei sodice din Fedrocaină, se cîntărește la balanța analitică o cantitate din amestec echivalentă cu aproximativ 0,20 g sulfamidă, se aduce într-un flacon de titrare, se tratează cu 10—15 ml soluție de acid clorhidric *n*. Se introduc apoi 1 g KBr, 0,4 ml soluție indicator oranj IV (0,10 g oranj IV + 20 ml soluție HCl *n* completat cu apă la 100 ml) și se titrează cu o soluție 0,10 *M* de nitrit de sodiu (molaritatea stabilită pe acid sulfanilic purificat) pînă la virajul indicatorului de la violet la galben.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea și compoziția		Sulfamidă dozată raportată la cantitatea de amestec ($n=12$; $\alpha=0{,}95$; $A=M\pm t\alpha \cdot S_m$
1.	*Septazol*		
	Sulfamidă	2,5 g	2,50 ± 0,018 (sulfanilamidă)
	Glicerină	66 g	
	Alcool etilic 96°	12 g	
	Apă pînă la	100 g	
2.	*Fedrocaina*		
	Sulfacetamidă Na	2 g	1,98 ± 0,013 (sulfacetamidă Na)
	Efedrina HCl	1 g	
	Iodură de sodiu	0,60 g	
	Cloretonă	0,50 g	
	Apă pînă la	100 g	
3.	*Marfanil-Prontalbin*		
	Prontalbin 10%		89,85 ± 0,08 (Marfanil)
	Marfanil 90		
4.	*Unguent sulfamidat (F. R. VII)*		
	Sulfanilamidă	10 g	10,00 ± 0,05 (sulfanilamidă)
	Lanolină hidratată	15 g	
	Vaselină	70 g	
	Ceară albă	5 g	
5.	*Sulfanil*		
	Sulfanilamidă	2,5 g	2,52 ± 0,05 (sulfanilamidă)
	Oxid de zinc	3,75 g	
	Carbonat de calciu	3,75 g	
	Vaselină pînă la	25 g	

Pentru dozarea sulfanilamidei din unguent sulfamidat (F.R.VII) și din Sulfanil, se procedează astfel: se cîntărește la balanța analitică o cantitate de amestec echivalentă cu aproximativ 0,20 g sulfamidă, se aduce într-un flacon de titrare, se tratează cu 20 ml soluție de acid clorhidric 10% și se încălzește cu precauțiune. În cazul prezenței carbonaților (sulfanil), se pune o pîlnie în gîtul flaconului și se fierbe 2 min (direct pe sită) pentru îndepărtarea CO_2. După răcire se adaugă 1 g KBr și se procedează așa cum s-a arătat anterior.

Rezultatele obținute pentru fiecare amestec sînt expuse în tabela 1.

Verificările făcute de noi atît potențiometric cît și vizual și la indicator intern cu scopul de a stabili influența celorlalți componenți din amestecurile cercetate, au arătat că aceștia nu modifică sensibil rezultatele dozării în condițiile experimentării.

De asemenea, a fost posibilă dozarea nitritometrică a prontalbinei din Marfanil-Prontalbin, întrucît prontalbina (*p*-aminobenzensulfonamida) conține o grupare aminoaromatică primară, spre deosebire de Marfanil (*p*-aminotoluensulfonamidă).

Particularitățile metodei de care trebuie să se țină seamă sînt:

a) necesitatea încetinirii vitezei de titrare în apropierea punctului de echivalență;

b) intensificarea agitării spre sfîrșitul titrării.

Lucrare executată la Institutul de Cercetări Farmaceutice și Controlul medicamentelor.

CRONICĂ

IN CINSTEA CELUI DE-AL III-LEA CONGRES AL P. M. R.

IMPORTANTE ANGAJAMENTE ÎN SECTORUL INDUSTRIEI CHIMICE

Printre cele 18 întreprinderi care au lansat chemarea la întrecere socialistă în cinstea celui de-al III-lea Congres al P.M.R. se numără și uzinele „1 Mai", regiunea Baia Mare și uzinele chimice „Victoria" din Florești regiunea Ploiești.

Colectivul uzinelor „1 Mai" s-a angajat să realizeze 4 milioane lei economii la prețul de cost prin îmbunătățirea indicilor de utilizare cu: 20% la masele de aglomerare, 2,5% la cuptoarele de topire și 40% la convertizoare. S-a angajat, de asemenea, să sporească randamentul de extracție cu 1%, să reducă consumul de cocs la topire cu 5% și al materialelor oxidante la rafinărie cu 10%, să sporească procentajul de participare al produselor minerale în șarje cu 15% etc.

De asemenea, ca planul anual de producţie globală să fie îndeplinit cu 15 zile înainte de termen.

Muncitorii, tehnicienii şi inginerii uzinelor chimice „Victoria" Floreşti vor realiza un milion lei economii la preţul de cost prin reducerea consumurilor specifice, îmbunătăţirea calităţii produselor şi lărgirea sortimentelor.

Toate întreprinderile din sectoarele industriei chimice au răspuns cu entuziasm chemării luîndu-şi angajamente concrete. Iată cîteva exemple : uzinele chimice „9 Mai" vor realiza : patru milioane lei beneficii şi un milion lei economii prin reducerea consumurilor specifice la materii prime şi materiale, înlocuirea unor materii scumpe, şi îmbunătăţirea calităţii produselor chimice prin introducerea unor procedee noi de fabricaţie.

Colectivul uzinelor „Petre Poni" va realiza 1 130 000 lei economii la preţul de cost, 1 130 000 lei beneficii ; colectivul fabricii de tananţi „Argeşul" Piteşti : 500 000 lei economii la preţul de cost, 500 000 lei beneficii ; colectivul uzinei de sodă nr. 2 Govora: 5 500 000 lei economii la preţul de cost.

ANGAJAMENTELE PRIND VIAŢĂ

Angajaţi într-o însufleţită întrecere socialistă în cinstea celui de-al III-lea Congres al P.M.R., muncitorii, tehnicienii şi inginerii din sectoarele industriei chimice obţin importante succese.

În primele trei luni ale anului în curs, sectorul de exploatări miniere a depăşit planul producţiei globale cu 19%, sectorul industriei azotului cu 5%, iar sectorul industriei anorganice şi al metalelor neferoase cu 3%.

Pe sortimente, planul a fost realizat astfel : la sodă calcinată în proporţie de 133,6%, cupru de convertizor 114,8%, îngrăşăminte cu azot 104,8%. Printre produsele noi obţinute în această perioadă se numără : fire de relon 30,40,100 şi 210 DIN, cenuşă de oase, medicamente ca : Nipafungin, Pantovit, Sulfizol, Distosan etc.

Totodată au fost date în funcţiune noi capacităţi de producţie : 4,5 t/an streptomicină şi 1,5 t/an aureociclină la fabrica de antibiotice din Iaşi, 90 000 t/an sodă calcinată la uzina de sodă nr. 2 Govora, 19 800 t/an amoniac la combinatul chimic din Făgăraş. De asemenea, la uzinele chimice din Turda a sporit capacitatea secţiei de Detexan la 300 t/an.

De la începutul anului şi pînă la 1 mai la combinatul chimic din Făgăraş s-au realizat 70 t sulfat de amoniu peste plan din angajamentul anual de 200 ; 251 t îngrăşăminte cu azot peste plan din angajamentul anual de 600 t ; 151 t amoniac din angajamentul de 300 t.

La combinatul chimic „I. V. Stalin" s-a depăşit angajamentul anual de 500 t azotat de amoniu, realizîndu-se 562 t peste plan. S-au realizat, de asemenea, 174 t amoniac peste plan faţă de angajamentul anual de 35 t, 138 t acid sulfuric din angajamentul anual de 300 t, 55 t uree peste plan din angajamentul anual de 100 t. S-a depăşit angajamentul anual de 410 t acid azotic 50% exprimat în 98% realizîndu-se 440 t peste plan.

Punînd în valoare rezervele interne, colectivele de muncă din cadrul uzinei de acid sulfuric şi superfosfaţi de la Năvodari au produs peste plan 500 t de îngrăşăminte cu azot granulate, iar prin reducerea consumului specific de materie primă, energie, combustibili, au realizat o economie la preţul de cost de 1 065 000 lei şi un beneficiu peste plan de aproape 700 000 lei.

NOI UNITĂŢI ÎN SECTORUL INDUSTRIEI CHIMICE

De curînd a intrat în funcţiune complexul de îngrăşăminte cu azot de la combinatul chimic din Făgăraş care cuprinde : o fabrică de amoniac, o fabrică de acid azotic şi o fabrică de azotat de amoniu granulat.

Proiectat integral în ţară de către colectivul Institutului IPROCHIM, complexul este dotat cu utilaje moderne dintre care : pompele triplex pentru soluţia de leşie şi soluţia cuproamonicală de spălare, compresoarele pentru gaze de sinteză, compresoarele de recirculaţie şi altele, care sînt fabricate la uzinele „23 August".

Materia primă o formează gazul metan sosit din regiune prin conducte şi azotul din aer. Producerea amoniacului se realizează pe calea sintezei catalitice din hidrogenul obţinut din gaz metan şi azotul din aerul atmosferic.

Sinteza amoniacului se realizează în soba de sinteză în prezenţa unui catalizator, la 325 at, gazele rămase nereacţionate fiind supuse recirculării cu ajutorul pompelor. Procesul tehnologic de fabricare a amoniacului este în cea mai mare parte automatizat şi urmărit prin aparate de măsură şi control.

Oxidarea amoniacului se produce în elementele de ardere ale fabricii de acid azotic. Acidul azotic şi amoniacul se transportă prin conducte la fabrica de azotat de amoniu unde are loc procesul de neutralizare, din care rezultă azotatul de amoniu.

Cele 100 000 t pe an de îngrăşăminte cu azot pot aduce prin respectarea regulilor agrotehnice un spor de recoltă de aproape 200 000 t de grîu în fiecare an.

☆

Pe şantierul combinatului chimic de la Borzeşti se execută probe tehnologice pentru apropiata punere în funcţiune a secţiei de fabricare a detexanului. S-au executat lucrări intense la montarea instalaţiilor tehnologice şi electrice de la hala de electroliză propriu-zisă. Constructorii au predat corpul C din cadrul secţiei de electroliză înainte de termen, fapt care a permis mon-

torilor să înceapă lucrările de montaj cu 30 de zile mai curînd.

De menţionat este faptul că în halele secţiei de detexan s-a dat o importanţă deosebită folosirii maselor plastice. Pereţii şi conductele sînt acoperite cu perclorvinil pe o suprafaţă de circa 8 000 m^2.

☆

Colectivele de constructori şi montori de pe şantierele industriei chimice s-au angajat ca în cinstea celui de-al III-lea Congres al P.M.R. să scurteze termenele de intrare în probe mecanice şi tehnologice la o serie de mari obiective industriale.

Astfel, la uzina de fire sintetice de la Săvineşti, secţia de fosgen şi oxid de carbon va intra în probe mecanice în trimestrul IV/1960 în loc de trimestrul I/1961, iar fabrica de oxigen va intra în probe mecanice în trimestrul IV/1960 în loc de trimestrul III/1961.

La combinatul de îngrăşăminte cu azot de la Roznov vor începe parţial probele tehnologice la fabrica de amoniac în trimestrul II/1961 în loc de trimestrul III/1961, afară de secţiile de separare aer şi spălare azot. Tot aici probele tehnologice la fabrica de acid azotic diluat, azotat de amoniu şi uree vor începe în trimestrul III/1961, în loc de trimestrul IV/1961.

La combinatul chimic Borzeşti, secţia de electroliză va intra în probe tehnologice în trimestrul III/1960 în loc de trimestrul IV/1960.

PROGRESE TEHNICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Prin aplicarea noii tehnologii de convertizare a metalelor cuprifere în stare pretopită (materie primă din care se fabrică cuprul de convertizor), la uzinele „1 Mai“ s-a obţinut o producţie zilnică dublă. Datorită acestei creşteri a productivităţii instalaţiei s-a înregistrat şi o scădere a preţului de cost planificat cu circa 20%.

La fabrica „Reactivul“ din Bucureşti s-a pus la punct un produs pe bază de săruri de amoniu, acid boric şi boraţi, destinat ignifugării echipamentului de protecţia muncii folosit de operatorii care lucrează în mediu unde există pericol de incendiu. Materialul ignifugat este mai uşor portabil decît cel tratat cu impregnol.

În vederea preîntîmpinării accidentelor de muncă în operaţiile de transvazare a acizilor, în cadrul întreprinderii ICF nr. 4 Bucureşti s-au pus la punct două tipuri de pompe. Primul tip este o pompă pentru debite mari, care se aplică în prezent la manipularea acizilor clorosulfonici şi a acidului sulfuric. Este o pompă cu pinioane, construită din fontă cu bucşele şi pinioanele din OL 38, cu turaţia de 900 rot/min. Al doilea tip folosit pentru transvazarea acidului azotic este o pompă confecţionată din aluminiu cu piston de oţel inoxidabil, cu supapele înlocuite prin bile de sticlă. Conducta de descărcare şi scaunul sînt confecţionate din clorură de polivinil.

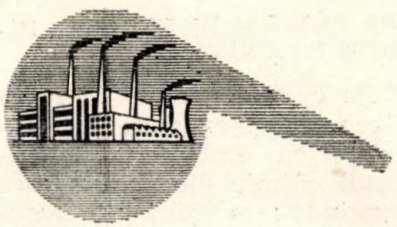
Pe linia introducerii tehnicii noi, un colectiv de muncitori, tehnicieni şi ingineri din secţia clorură de polivinil a experimentat şi pus la punct la uzinele chimice din Turda cu rezultate bune, un nou procedeu de fabricare a clorurii de polivinil prin emulsie.

Pe linia folosirii radiaţiilor radioactive s-a stabilit între ICECHIM şi diverse unităţi industriale din ţară o strînsă legătură de colaborare. Astfel, la combinatul chimic „Karl Marx“, uzinele „Petre Poni“, combinatul „Gh. Gheorghiu-Dej“ etc., prin diferite măsurători radiometrice se tinde la aplicarea unei tehnologii moderne.

Printre realizările recente se numără un prototip pentru măsurarea de nivele în recipienţi metalici (butelii cu gaze lichefiate). Folosind o cantitate foarte mică dintr-un izotop radioactiv se poate determina cu mare precizie prin peretele de oţel al recipientului nivelul la care se găseşte gazul lichefiat.

O problemă importantă din punct de vedere practic este sterilizarea diferitelor medicamente injectabile în soluţie gata înfiolată. Pe scară industrială fiolele gata ambalate în pachete comerciale urmează să fie supuse pe bandă unei iradieri nucleare.

În afară de avantajul că operaţia de sterilizare se face direct prin ambalaj, procedeul radiochimic nu necesită aplicare de căldură, lucru care în unele cazuri are un efect dăunător asupra medicamentului respectiv (vitamine, hormoni).



In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Agrochimie

IERBICIDE SELECTIVE NOI Au fost sintetizați noi compuși triazinici, care sînt mai ușor solubili ca simazina și clorazina. Atrazina care este 2-clor-4-metilamino-6-bis-(izopropil-amino)-s-triazină este — în special la porumb — net superioară simazinei. Acest produs este cel mai bun dintr-un număr de 13 combinații noi încercate.

O altă grupă de ierbicide selective a fost obținută prin sintetizarea esterilor fenoxi-alchil-alcoolilor cloruraţi cu acizi fenoxi-alchil-carboxilici, care conțin două grupe fenoxi în molecula lor. Unii dintre aceşti compuşi au o activitate mare, similară produsului 2,4,5-T.

Compusul 2-(2,4-diclor-fenoxi)-etanol-esterul acidului 2,4,5-triclor-fenoxi-acetic este în curs de încercare practică. 07—6—008

UN NOU INSECTICID DE CONTACT Fosfatul de 1,2-dibrom-2,2-diclor-etil-dimetil este un nou insecticid de contact, care are o toxicitate relativ redusă față de mamifere. Acest compus este nestabil dacă este aplicat asupra plantelor vii, însă își păstrează activitatea pe lemn un timp îndelungat. 07—6—009

ÎNGRĂȘĂMINTE SUB FORMĂ DE SUSPENSIE Au fost obținute îngrășăminte combinate cu 14-14-14-azot, P_2O_5 și K_2O, sub formă de suspensie, care prezintă concomitent atît avantajele îngrășămintelor solide cît și ale celor lichide. Aceste îngrășăminte se obțin în felul următor : amoniacul și acidul fosforic se introduc simultan într-un reactor construit din oțel anticorosiv, în condiții strict controlate, în vederea evitării gelifierii. Apoi se adaugă în amestec o argilă sub formă de gel apos, care servește pentru menținerea în suspensie a clorurii de potasiu cristalizată, care se adaugă ulterior. Argila are și rolul de a ține în suspensie impuritățile de fier și aluminiu, care ar putea cauza pierderi de P_2O_5 prin precipitare. De asemenea, suspensiilor de îngrășăminte li se pot adăuga și microelemente. 07—6—010

Chimie organică

OBȚINEREA SULFURII DE CARBON DIN METAN ȘI BIOXID DE SULF Prin trecerea unui amestec din metan și bioxid de sulf printr-un catalizator de silicat de aluminiu (argilă, bentonită) impregnat cu săruri de plumb și de fier, se obține sulfură de carbon. De asemenea, cu un conținut de 25% Pb a fost un catalizator activ. Acest catalizator a produs la 900°C 0,92 g CS_2 dintr-un litru de SO_2. Randamentul a fost mărit la circa 1 g CS_2/ 1 g SO_2 dacă s-a întrebuințat un exces triplu de metan, ceea ce înseamnă 60% din teoretic posibil. 07—6—011

UN NOU ANTIDETONANT Cifre octanice foarte ridicate pot fi obținute cu ajutorul adaosurilor de tricarbonil de ciclopentadienil-mangan și a derivaților metilici ai acestui compus. În combustibilii neamestecați cu tetraetil de plumb, tricarbonilul de ciclopentadienil-mangan și compușii metilați respectivi sînt aproximativ de două ori mai eficaci decît tetraetilul de plumb. În amestecuri cu tetraetil de plumb, în cantități mici, ei au un efect și mai puternic. Prin adăugarea acestor compuși, se pot obține combustibili cu cifre octanice înalte, fără a fi nevoie de a proceda la o rafinare costisitoare. Din cauza proprietăților fizice superioare, compusul metilat este mai adecvat pentru utilizări practice. Aditivul este cunoscut sub denumirea de AK-33 X. 07—6—012

FABRICAREA ACIDULUI IZOSEBACIC Acidul izosebacic constituie un amestec din acid sebacic, acid 2,5-dietil-adipic și acid 2-etilsuberic. Procesul de fabricare comportă patru faze, și anume : dimerizarea butadienei, carbonatarea dimerului dizolvat, hidrogenarea și separarea acidului. Întîi se amestecă glicol-dietil-eter cu p-terfenil, apoi la acest amestec se adaugă o dispersie de sodiu în cherozenă și se răcește la —30°C, începînd introducerea butadienei. Se formează octadiena disodată, care se carbonatează cu ajutorul gheței de bioxid de carbon. Avînd în vedere că octadiena disodată este piroforă, se lucrează într-o atmosferă de azot.

După carbonatare, se adaugă apă, se acidulează și se hidrogenează catalitic. Drept catalizator se poate întrebuința fie platina, fie nichelul, fără a se preciza care dintre aceștia se vor întrebuința pe scară industrială. Soluția hidrogenată se evaporă pînă la sicitate, reziduul se dizolvă în toluen fierbinte, se tratează cu cărbune activat și se filtrează. La răcire se separă acidul sebacic. Amestecul de acizi se recuperează din filtrat.

Ca reacție secundară are loc polimerizarea butadienei. Această reacție poate fi redusă la minim prin excluderea prezenței de apă, bioxid de carbon și alcooli și printr-un exces de sodiu, care permite formarea rapidă a butadienei pe o suprafață cît mai mare. Dimerizarea nu se poate produce la temperaturi sub 20°C. Randamentul scade paralel cu ridicarea temperaturii și scade aproape la zero la temperatura camerei.

O altă reacție secundară posibilă este transmetalarea tuturor legăturilor duble, care poate să aibă loc atît în prima fază, cît și în faza de carbonatare, dacă nu este prezentă o cantitate suficientă de bioxid de carbon.

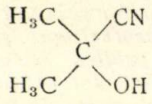
Compușii sodați sînt similari compușilor Grignard și pot servi la diverse sinteze organice. Prin dimerizare se pot obține alți compuși disodați.

Disodio-octadiena formează cu formaldehidă sau cu oxid de etilenă glicoli din seria C_{10}, respectiv C_{12}. Prin reacție cu oxigen se formează glicoli C_8.

Au fost obținuți, de asemenea, în mod similar acidul difeniladipic, diciclohexil-adipic etc. 07—6—013

FABRICAREA ACETON-CIANHIDRINEI CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Aceton-cianhidrina:



este un produs industrial foarte important, care servește în primul rînd la fabricarea metacrilatului de metil. Aceton-cianhidrina se obține actualmente din acetonă și acid cianhidric, în fază lichidă, omogenă, în prezența unui catalizator bazic, într-o reacție foarte exotermă.

A fost studiată obținerea aceton-cianhidrinei folosind drept catalizator eterogen rășini schimbătoare de ioni. Din cauza solubilității rășinilor schimbătoare de ioni în aceton-cianhidrină, acestea sînt parțial dizolvate și acțiunea lor descrește repede. Lucrînd însă la o proporție de cinci molecule acetonă la o moleculă de acid cianhidric, rășinile se umflă foarte puțin, iar echilibrul de formare a aceton-cianhidrinei se deplasează, astfel încît aceasta se obține cantitativ (99%), fără degajare de căldură. Excesul de acetonă servește ca diluant.

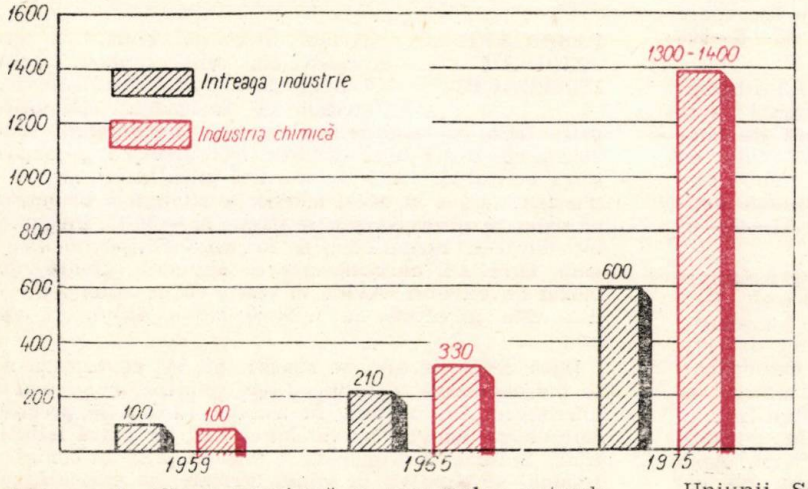
Drept schimbători de ioni s-au folosit Amberlite IRA 400 și 4B, Dowex 2 și Lewatit MIH și MN sub formă de CN^-.

S-a întrebuințat un reactor cu funcționare continuă în mai multe etaje, lucrînd la 25°C. 07—6—014

NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE

PERSPECTIVE NOI PENTRU DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R.P.R.

Pe baza Directivelor celui de-al III-lea Congres al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960—1965 și pentru programul economic de perspectivă industria chimică din țara noastră se va dezvolta într-un ritm susținut asigurînd o valorificare superioară a resurselor naturale ale țării. Pînă în anul 1965 producția industriei chimice, cauciucului, celulozei și hîrtiei va crește de 3,3 ori față de anul 1959, iar pînă în anul 1975 va crește de 13—14 ori. Acest înalt nivel de dezvoltare va asigura un rol crescînd al industriei chimice în aprovizionarea tuturor ramurilor economiei naționale cu materii prime și materiale importante pentru îmbunătățirea calității producției și lărgirea sortimentelor.



ȘTIRI DIN U.R.S.S.

Procedeul de solidificare a benzinei pus la punct de profesorul V. I. Losev constă în prepararea și solidificarea unei emulsii care capătă o structură alveolară conținînd 95% benzină. Pentru obținerea emulsiei se folosește clorură de amoniu, cazeină, alcool polivinilic, glicerină și apă distilată; acest amestec este adăugat benzinei. Pentru obținerea unei dispersii cît mai bune, în afara unei agitări mecanice, se folosesc și ultrasunetele. Amestecul astfel obținut este trecut la solidificare într-un vas în care se introduce peste o soluție de formaldehidă 20% și acid oxalic. Se obține o masă vîscoasă care este extrusă sub forma unor bare. Acestea sînt uscate și apoi tăiate în formă de cuburi.

Cuburile de benzină solidifcată astfel obținute sînt alcătuite din celule mici avînd diametrul de la 0,05 la 0,005 mm, conținînd în interior benzină lichidă învelită într-o membrană solidă, rezistentă la apă și la intemperii. În aceste condiții benzina poate fi depozitată între —60° și +50°C. Pentru obținerea benzinei lichide se folosește o presă specială cu ajutorul căreia membranele celulelor se sparg. Pierderile de benzină ce rezultă prin această manipulare nu depășesc 2—3% din conținut. Cuburile de benzină solidificată pot fi folosite și ca atare drept combustibil.

*

Începînd de la 1 aprilie, prețurile de vînzare pentru public ale medicamentelor au suferit reduceri considerabile. Astfel prețul penicilinei a scăzut cu 46%, iar cel al teramicinei, tetraciclinei și al vitaminei B_{12} cu peste 50%. De asemenea, s-a redus simțitor prețul sintomicinei, al sulfodimesinei, al vitaminei C și al multor altor medicamente. Această reducere de prețuri reprezintă pentru populația Uniunii Sovietice o economie anuală de circa un miliard de ruble.

*

Extinderea rețelei de conducte de gaze naturale în U.R.S.S. se desfășoară într-un ritm accelerat. În anul trecut, au început să fie alimentate cu gaze naturale Erevanul și Tbilisi, dintr-un zăcămînt situat la Karadag în apropiere de litoralul Mării Caspice. Conducta ce a legat zăcămîntul de cele două orașe are peste 700 km și a traversat 93 de căi ferate și șosele, 72 de rîuri și 537 canale de irigații. În afară de aceasta, tot în anul trecut s-au mai construit și alte conducte pentru transportul gazelor naturale, în lungime totală de 4 000 km. Printre acestea sînt: prelungirea conductei Caucazul de Nord—Moscova pînă la Leningrad, o conductă de 460 km plecînd de la Hebelinka (Ucraina) la Belgorod, Kursk, Orel, Briansk, o conductă de 500 km pentru alimentarea centrelor industriale din Donbas, și altele.

Pînă la sfîrșitul septenalului se vor construi în total 26 000 km de conducte magistrale de gaz cu diametre

pînă la 1 020 mm. Pentru realizarea acestor sarcini, instalarea conductelor se face cu ajutorul unor utilaje speciale. Lucrările de săpături sînt efectuate de escavatoare speciale rotative, care în 8 ore sapă pînă la 1 kilometru de șanț de 2 m adîncime. Pentru regiunile mlăștinoase s-au construit mașini speciale cu care se pot face șanțuri în timpul iernii, iar pentru transportul conductelor și montarea lor — dispozitive speciale complet mecanizate.

Consumul anual de gaze naturale în 1965 va fi de 150 miliarde m^3 față de 30 miliarde m^3 în 1958. În anul trecut au fost alimentate cu gaze naturale 160 de orașe iar pînă la sfîrșitul septenalului vor fi alimentate alte 500 de orașe.

În acest mod, în anul 1965 vor beneficia de încălziri cu gaze naturale peste 45 milioane de persoane.

În ceea ce privește utilizarea gazelor naturale în perspectiva mai îndepărtată în viitorii 15 ani, producția acestora va crește de 15 pînă la 20 de ori, datorită zăcămintelor bogate ce au fost descoperite în ultimii ani în partea europeană a țării între Volga și Ural și în Uzbechistan, unde se va dezvolta o foarte puternică industrie chimică bazată pe gaze naturale.

Descoperirea importantelor zăcăminte de gaze naturale din Uzbechistan și din Turkmenia permit să se întrevadă existența unor zăcăminte de petrol tot așa de bogate ca și cele din țările Orientului mijlociu. Regiunile din vestul Kazahstanului și din Volga de jos prezintă un interes deosebit în ceea ce privește rezervele de gaze naturale, întrucît ele au o structură geologică asemănătoare cu cea a depresiunii din Mexic, care asigură peste 60% din consumul de gaze naturale ale S.U.A.

*

ȘTIRI DIN R.D. GERMANĂ

Producția globală industrială în anul 1959 a marcat o creștere de 12% față de anul 1958, iar productivitatea muncii a sporit cu 10%. Pentru principalele produse industriale dinamica producției a fost următoare :

Produsul	1959	1959/1958 %
Energie electrică, mil kWh	37 236	106,8
Fontă mii, t	1 898,4	107,0
Oțel brut mii, t	3 207,4	105,4
Oțel laminat la cald, mii t	2 487,5	109,8
Fontă cenușie, mii t	853,4	108,8
Cupru rafinat și electrolitic, mii t	36,9	113,6
Produse pe bază de potasiu, mii t K_2O	1 566,2	102,5
Acid sulfuric, mii t SO_3	562,4	105,9
Carbonat de sodiu, mii t	559,2	101,1
Hidroxid de sodiu, mii t	303,6	102,5
Carbid, mii t	387,5	106,8
C.P.V. pulbere, mii t	56,2	103,0
Anvelope auto, mii buc.	1 892	116,4
Fibre dederon, t	2 805	110,3
Fibre poliacrilice, t	1 029	134,9
Ciment, mii t	4 204,6	118,2
Autoturisme, buc	52 684	137,1
Țesături de lînă, mii m^2	19 772	142,3
Țesături de mătase dederon, mii m^2	6 360	148,1

Investițiile totale au atins, în anul 1959, 14 miliarde mărci. Numărul locuințelor construite a fost de 79 770, ceea ce reprezintă o creștere de 16 300 față de anul 1958.

Pentru aprovizionarea populației cu produse alimentare, în anul 1959 s-au pus la dispoziție :

— carne și preparate de carne 738,7 mii t (cu 11% mai mult decît în 1958) ;
— unt 216 700 t (cu 28% mai mult decît în 1958) ;
— lapte și smîntînă 1 032 400 t (cu 32% mai mult decît în 1958) ;
— zahăr 314 400 t (cu 2% mai mult),

crescînd astfel substanțial consumul pe cap de locuitor.

*

ȘTIRI DIN R.P. POLONĂ

Pentru dezvoltarea industriei chimice poloneze în cel de-al doilea plan cincinal 1961—1965 s-au prevăzut investiții în valoare de 29,6 miliarde zloți, sumă ce reprezintă dublul investițiilor acordate în perioada primului plan cincinal 1956—1960. Prin creșterea producției realizată în ultimii ani, industria chimică poloneză ocupă un loc din ce în ce mai important în producția mondială chimică. Astfel, în timp ce înaintea celui de-al doilea război mondial ponderea industriei chimice poloneze era de 0,9% din producția chimică mondială, acum aceasta reprezintă 1,5%, cu toată creșterea producției chimice mondiale.

*

Uzina de cauciuc sintetic de la Oswiecim a intrat în producție la sfîrșitul anului trecut și va atinge în anul 1962 o producție de 36 000 tone. Prin atingerea acestei capacități, nu numai că se va acoperi necesarul de cauciuc sintetic al Poloniei, ci se vor crea și disponibilități de export.

*

La Școala Politehnică din Varșovia s-a pus la punct un nou procedeu pentru extragerea sulfului din minerale. În loc de flotație urmată de distilarea sulfului din concentrat noul procedeu constă în extracția sulfului direct din minerale cu ajutorul unui solvent. În acest mod randamentul de extracție crește de la 72 la 98% cu un consum de energie mult mai redus.

*

Industria cocso-chimică a R. P. Polonă se dezvoltă într-un ritm accelerat. Bateriile de cocsificare construite în anii puterii populare au dat în anul 1959 peste 10 000 000 tone de cocs, ceea ce reprezintă o producție de 5 ori mai mare decît întreaga producție de cocs a Poloniei dinaintea războiului. Numai cele șapte baterii de cocsificare ale combinatului V. I. Lenin din Nowa Huta au produs în anul trecut 2 000 000 tone de cocs, iar în prezent se construiește la acest combinat cea de-a opta baterie.

Alte instalații de cocsificare se construiesc și la combinatul metalurgic din Zestochowa, precum și la alte întreprinderi din R. P. Polonă.

*

Înlocuirea acoperișurilor metalice ale vagoanelor de marfă cu acoperișuri din mase plastice armate cu fibre de sticlă micșorează greutatea acoperișurilor cu circa 500 kg/vagon, permite accesul luminii și prelungește durabilitatea acoperișurilor de la 4 la 15 ani. La vagoanele de călători masele plastice au început să fie utilizate pentru tapetarea interioară, pentru izolări termice și pentru izolări fonice. În fabricarea saboților pentru frînă masele plastice, în amestec cu asbestul și cu alte adaosuri, au permis obținerea unor saboți de șapte ori mai rezistenți decît cei din fontă.

Pentru introducerea instalațiilor de semnalizare automată în transportul feroviar este necesară o

izolare elastică a şinelor, pentru care Institutul Central de Cercetări şi Dezvoltarea Tehnicii Feroviare a pus la punct un procedeu de fabricare a acestor materiale izolatoare pe bază de cauciuc.

*

De curînd au fost puse în funcţiune trei noi mari unităţi ale industriei chimice poloneze :

— o instalaţie de electroliză a clorurii de sodiu la Tarnov cu o capacitate de producţie de 9 000 tone clor anual ;

— al treilea cuptor de carbid la Oswiecim cu o capacitate de producţie de 46 000 tone/an, care va permite creşterea producţiei de clorură de polivinil de la 7 000—14 000 tone anual, precum şi fabricarea alcoolului etilic necesar cauciucului sintetic din acetilenă ;

— o instalaţie modernă pentru fabricarea acidului sulfuric din sulf elementar la Torun, care va produce, datorită productivităţii mărite a utilajelor o reducere substanţială a preţului de cost al acidului sulfuric, în comparaţie cu instalaţiile existente.

*

ŞTIRI DIN R.P. UNGARĂ

La Palhaza se exploatează un important zăcămînt de perlită, la zi şi apoi deshidrată. Prin deshidratare, perlita îşi măreşte volumul de 10 pînă la 16 ori, obţinîndu-se o masă granulată cu mărimea particulei de 0,3—1,5 mm. Perlita este folosită ca material de izolare fonică sau termică, precum şi ca material de construcţie în fabricarea betoanelor uşoare.

*

RECTIFICARE

În numărul 4/1960 al Revistei de Chimie la articolul „Copolimerizarea sistemului ternar : acetat de vinil, acrilonitril, stiren" la pag. 205, ecuaţia (6) în loc de $m_3 = \frac{A}{1+A+B}$ se va citi $m_3 = \frac{B}{1+A+B}$

*

În numărul 5/1960 al Revistei de Chimie în comunicarea „Polimerizarea acetaldehidei pe oxid de toriu şi silice alumină" la pag. 298 menţiunea de la sfîrşitul articolului (după F. A. Bovey şi R. C. Wands) se referă numai la sursa de literatură pentru formula de calcul al viscozităţii intrinsece $[\eta] = 3{,}36.10^{-4} M^{0{,}65}$, articolul în întregime referindu-se la rezultatele cercetărilor efectuate de autorii comunicării Lupu Alexandru şi M. Coman.

BREVETE

V. B. BRODSK : **DISPOZITIV PENTRU CONTROLUL AUTOMAT AL NIVELULUI LICHIDULUI**

Brevet U.R.S.S. nr. 114815/1958

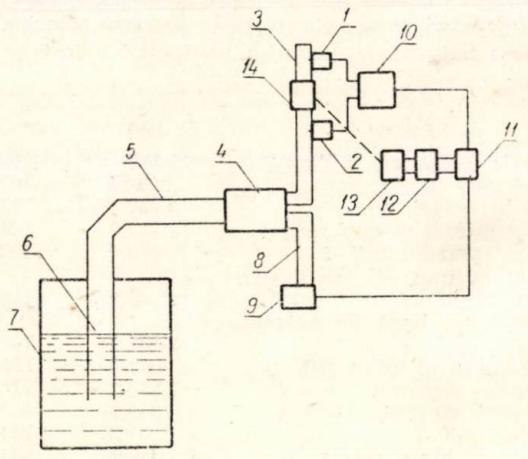
Prezentul dispozitiv este bazat pe reflectarea de către lichid a undelor diapazonului centimetric. Cu metodele cunoscute nu se efectuează măsurători precise, acestea depinzînd de gradul de conductibiltate a lichidului. Conform invenţiei, acest neajuns este îndepărtat prin aceea că pe suprafaţa lichidului se îndreaptă radiounde de două feluri de frecvenţă : drepte şi reflectate de lichid. Undele ajung apoi în tubul schimbător de frecvenţă, la ieşirea căruia se emit semnale de frecvenţă diferită şi se măsoară diferenţa de fază a acestor semnale.

În fig. 1 este reprezentată schema dispozitivului. Două generatoare *1* şi *2* emit radiounde în ghidul de unde *3*. Ambele generatoare sînt construite pe frecvenţe diferite. Radioundele trec prin izolatorul *4*, ajung la linia de unire *5* şi emiţătorul *6* care se găseşte în rezervorul cu lichid *7*.

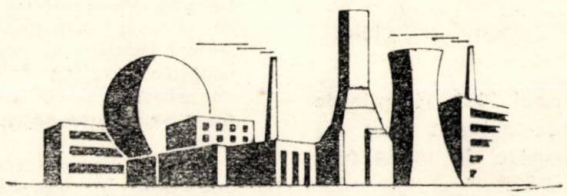
Undele, reflectate de lichid, se întorc la izolatorul *4* şi prin ghidul de unde *8* trec în schimbătorul de frecvenţă *9*. În acelaşi timp semnalele celor două generatoare ajung şi în schimbătorul *10*.

La ieşirea din ambele schimbătoare de frecvenţă se emite un semnal de frecvenţă diferită. Aceste ieşiri sînt legate de dispozitivul măsurător de fază *11*, care are la ieşire un amplificator *12* cu un servomotor *13*. Acesta din urmă este legat de corectorul de fază *14*, care la rîndul său este legat cu scala aparatului şi cu maneta dispozitivului de teleemisie.

Instalaţia pentru măsurarea fazelor, la oscilaţiile diferite de zero, pune în funcţiune servomotorul şi



schimbătorul de fază care reduce diferenţa de fază la zero. Astfel, schimbarea nivelului duce la schimbarea unghiului de rotaţie a schimbătorului de faze.



Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

102. OXIDUL DE ZINC ZnO

Se obţine : *a)* Prin vaporizarea zincului topit urmată de oxidarea vaporilor cu ajutorul aerului preîncălzit. Pulberea fină de oxid de zinc obţinută este colectată. Dacă zincul conţine urme de plumb, prin oxidare se formează litargă care dă o nuanţă slab gălbuie oxidului de zinc format.

Pentru menţinerea culorii perfecte albe, deasupra retortei în care se topeşte zincul se introduce şi un curent de oxid de carbon, care în amestec cu aerul în condiţiile date, se oxidează la bioxid de carbon, iar acesta reacţionează cu vaporii de plumb formînd carbonat de plumb alb.

Pentru obţinerea unei tone de oxid de zinc, *consumurile specifice* de materii prime şi utilităţi sînt următoarele :

zinc	790 kg
cărbune	590 kg
energie electrică	35 kWh.

Randamentul de oxidare este de 95—96%.

b) Prin prăjirea blendei cu formare de oxid de zinc brut şi bioxid de sulf care este valorificat la fabricarea acidului sulfuric.

După prăjire, conţinutul în sulfură de zinc al oxidului de zinc brut este de circa 1%. Oxidul de zinc brut este amestecat cu cocs şi sinterizat la 1600°C. Apoi este introdus într-un cuptor electric în care are loc reducerea zincului, care se degajă sub formă de vapori împreună cu oxidul de carbon. Prin oxidare cu aer, vaporii de zinc trec în oxid de zinc. Produsul rezultat este colectat şi sortat după mărimea particulelor.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de oxid de zinc sînt următoarele :

ZnS (calculat în 100%)	1 170 kg,
Cocs	770 kg.

Randamentul în zinc este de 90%.

Utilizări : Oxidul de zinc este folosit ca pigment alb în industria lacurilor şi vopselelor, singur sau în amestec cu sulfat bazic de plumb. Cu toată creşterea consumului de oxid de zinc destinat acestui scop în ultimii ani, oxidul de zinc începe să fie înlocuit cu oxidul de titan. De asemenea, oxidul de zinc lipsit de plumb este folosit în cantităţi mari şi în industria cauciucului, dar şi în acest sector, bioxidul de titan începe să-l înlocuiască.

103. OXICLORURA DE FOSFOR $POCl_3$

Se obţine prin barbotarea unui curent de clor printr-un amestec de pentaoxid de fosfor şi triclorură de fosfor urmată de distilarea oxiclorurii de fosfor rezultate.

Iniţial, în vasul de reacţie prevăzut cu răcitor cu reflux, prin barbotarea clorului în masa de reacţie, căldura care se degajă este preluată de triclorura de fosfor, care se menţine sub un reflux continuu.

Spre sfîrşitul reacţiei, temperatura acesteia trebuie menţinută pentru terminarea ei, cu ajutorul aburului ce se introduce în mantaua vasului de reacţie. De îndată ce masa de reacţie nu mai absoarbe clor şi acesta iese din instalaţie, reacţia se consideră terminată, se opreşte admisia clorului şi se distilă oxiclorura de fosfor formată.

O variantă a acestui procedeu constă în fabricarea pentaoxidului de fosfor, chiar în masa de reacţie folosind ca materii prime fosforul în amestec cu triclorura de fosfor. Masa de reacţie este supusă iniţial unei oxidări, pentru trecerea fosforului în pentaoxid, şi apoi unei clorurări pentru formarea oxiclorurii de fosfor.

Folosind procedeul iniţial, *consumurile specifice* de materii prime pentru obţinerea unei tone de oxiclorură de fosfor sînt următorele :

Triclorură de fosfor	490 kg
Pentaoxid de fosfor	178 kg
Clor	253 kg

Randamentul în oxiclorură de fosfor este de 96—98%.

Oxiclorura de fosfor se poate obţine şi prin oxidarea triclorurii de fosfor în prezenţa permanganatului de potasiu, cu ajutorul oxigenului, însă cu randamente mai mici.

De asemenea, oxiclorura de fosfor se mai poate obţine şi prin oxidarea triclorurii de fosfor cu ajutorul cloratului de potasiu sau al clorurii de sulfuril.

Utilizări: Aproximativ 80% din producţia de oxiclorură de fosfor este utilizată în industria de sinteză organică la fabricarea diferiţilor esteri fosforici, care în ultimii ani au din ce în ce mai multe utilizări; 15% din producţia de oxiclorură de fosfor este folosită în sinteze de medicamente, iar restul de 5% în diverse alte utilizări.

Dintre cele patru procedee enumerate, singurul care cunoaşte noi capacităţi de producţie este primul, celelalte trei fiind pe rînd abandonate din cauza economicităţii mai reduse pe care o prezintă. Aceasta cu atît mai mult cu cît producţia mondială de oxiclorură de fosfor este în continuă creştere, datorită industriei de sinteză organică care consumă an de an cantităţi din ce în ce mai mari de oxiclorură de fosfor.

104. OXIDUL DE CALCIU CaO

Se obţine prin descompunerea termică a carbonatului de calciu în cuptoare verticale sau rotative cu funcţionare continuă.

Piatra de var, lipsită pe cît posibil de bioxid de siliciu, oxid de fier şi de aluminiu, care, la temperatura din cuptor formează silicaţi ce se topesc şi aglomerează bucăţile de calcar sub forma unor bulgări mari care stînjenesc funcţionarea cuptoarelor, este măcinată şi introdusă în cuptor împreună cu combustibilul, dacă se foloseşte cocs. În cuptoarele verticale cu cuvă, combustibilul solid folosit trebuie să aibă rezistenţă mecanică suficientă pentru a suporta greutatea masei din cuptor, şi cocsul este din acest punct de vedere cel mai indicat. Introdusă pe la partea superioară a cuptorului, şarja se încălzeşte folosind căldura gazelor de ardere din cuptor. Arderea cocsului începe la o temperatură de peste 700°C, iar între 800 şi 950°C începe descompunerea carbonatului de calciu, care se face pe o treime din înălţimea cuptorului. Temperatura în zona de ardere se ridică pînă la 1 000°C. Oxidul de calciu format coboară la partea inferioară a cuptorului, zonă în care este răcit de către curentul de aer rece care se ridică vertical spre zona de ardere a cocsului.

Din zona de răcire, oxidul de calciu este evacuat pe la partea inferioară a cuptorului cu ajutorul unor dispozitive mecanice.

Cuptoarele moderne au capacităţi pînă la 200 t oxid de calciu pe 24 ore, au un indice de utilizare al cuptorului de 1,2 t oxid de calciu la un metru de cuptor pe 24 ore. Consumul de cocs pe tona de oxid de calciu este de circa 120 kg.

În cuptoarele rotative consumul de combustibil este cu circa 10% mai mare.

Capacitatea de producţie a cuptoarelor rotative ajunge pînă la 300 t oxid de calciu în 24 ore.

În ultimii ani s-au pus în funcţiune şi cuptoare cu pat fluidizat, cu o capacitate de producţie de 100 t oxid de calciu pe zi.

În afară de carbonatul de sodiu, care consumă cantităţi mari de oxid de calciu, valorificînd în paralel şi bioxidul de carbon, consumatorii importanţi de oxid de calciu sînt: industria siderurgică, industia hîrtiei şi celulozei, carbidul, metalurgia neferoasă, industria sticlei, industria chimică, industria tăbăcăriei, industria zahărului, industria petroliferă etc., în general, fiind cel mai ieftin hidroxid. În afară de aceşti consumatori importanţi oxidul de calciu este utilizat în industria materialelor de construcţii în cantităţi ce variază de la o ţară la alta în funcţie de volumul construcţiilor, dar care oricum nu pot fi minimalizate. Datorită multiplelor utilizări, oxidul de calciu a trecut în ultimele decenii de la o producţie realizată în instalaţii multe de capacitate mică la instalaţii cu capacitate mare, o linie de fabricaţie independentă minimă, care să aibă o rentabilitate economică fiind considerată cea cu o producţie de 500 t/zi. Pentru capacităţi mari, cuptoarele rotative cîştigă din ce în ce mai mult teren, investiţiile necesare pentru o instalaţie completă de obţinerea oxidului de calciu fiind de aproximativ 5 600 ruble pe tonă de oxid de calciu şi zi.

105. OXIDUL DE PLUMB (LITARGA) PbO

Se obţine prin oxidarea plumbului prin următoarele procedee:

a) Plumbul parţial oxidat este introdus într-un cuptor cu reverberaţie şi încălzit la 600°C pentru a completa procesul de oxidare.

b) Plumbul brut este topit şi oxidat într-un cuptor rotativ formînd litargă.

c) Plumbul sau aliajul plumb-argint este topit într-un cuptor de cupelare la 1000°C. Prin trecerea unui curent de aer se formează litargă topită care se scurge, se soldifică şi după răcire se macină la granulaţia dorită.

d) Plumbul topit la 500°C este atomizat într-o flacără oxidantă; se formează o litargă foarte fină (0,25—0,5 microni).

În toate procedeele enumerate, litarga trebuie răcită repede sub 300°C pentru a împiedica formarea miniului de plumb (Pb_3O_4).

ILIE PINTILIE

Fabrica de cerneluri

BUCURESTI

Sos. Viilor 85-87

Telefon 13.55.20

CERNELURI DE TIPAR

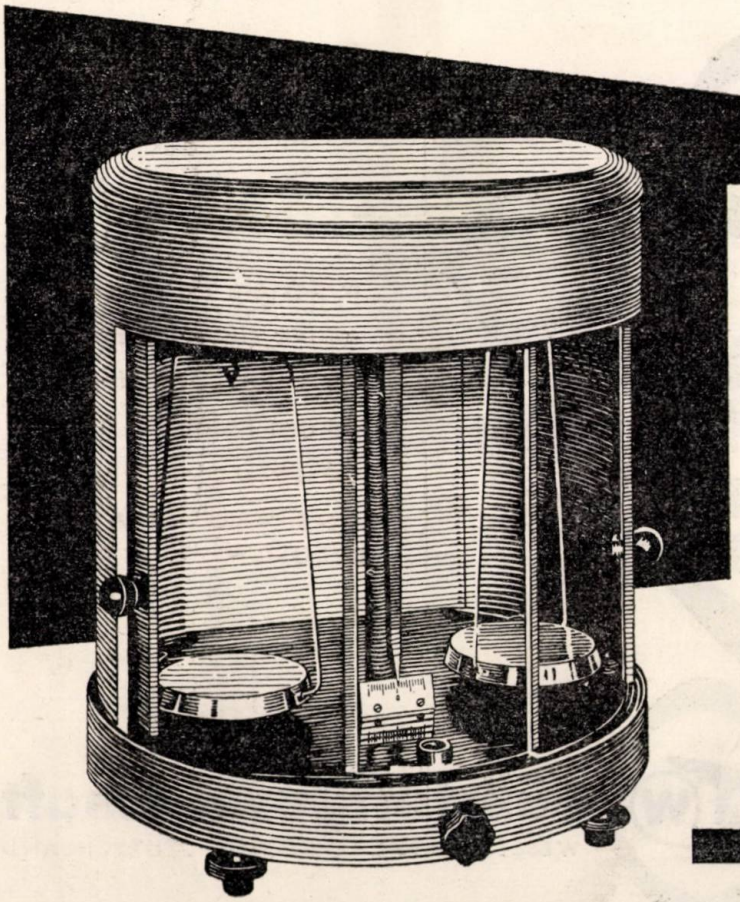
ACCESORII POLIGRAFICE

cerneluri de scris

hîrtie carbon

hîrtie indigo

panglici pentru maşina de scris



BALANŢA DE PRECIZIE

Balanţa de precizie de construcţie recentă (greutate maximă de cîntărire 200 g) are o sensibilitate ridicată şi este indicată în mod special pentru cîntăriri izolate sau de serie în laboratoarele oricăror ramuri industriale, farmacii, şcoli etc. Toate piesele sînt protejate superficial. Descărcarea pîrghiei şi inelelor are loc printr-un opritor paralel. Capacul demontabil al cutiei permite accesul uşor la mecanismul de cîntărire. Două geamuri rotunde glisante închid spaţiul de cîntărire

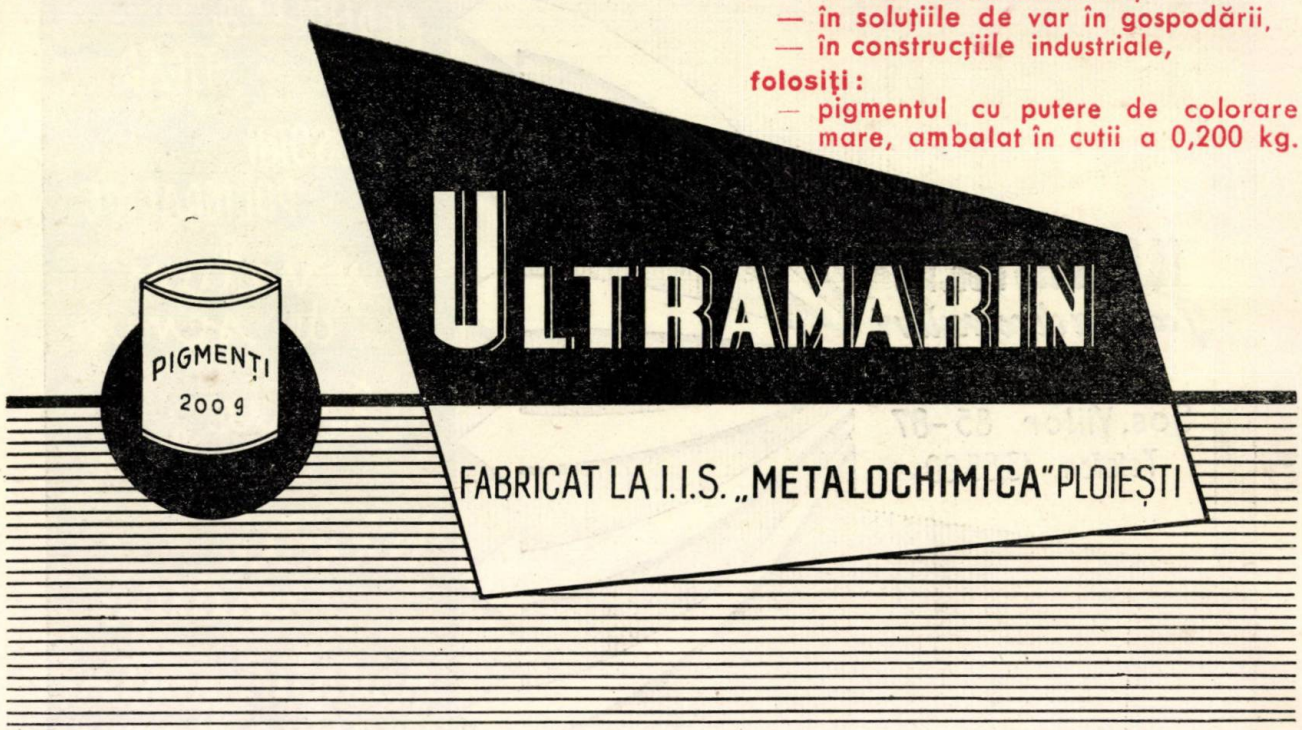
VEB OSCHATZER WAAGENFABRIK - OSCHATZ/SA

Informaţii mai ample vă furnizează la cerere **TEHNOIMPORT**

STRADA DOAMNEI 5 — BUCUREŞTI

Pentru:
- vopsele în uleiuri,
- culoare complimentară pentru alb:
- în fabricarea zahărului,
- în soluțiile de var în gospodării,
- în construcțiile industriale,

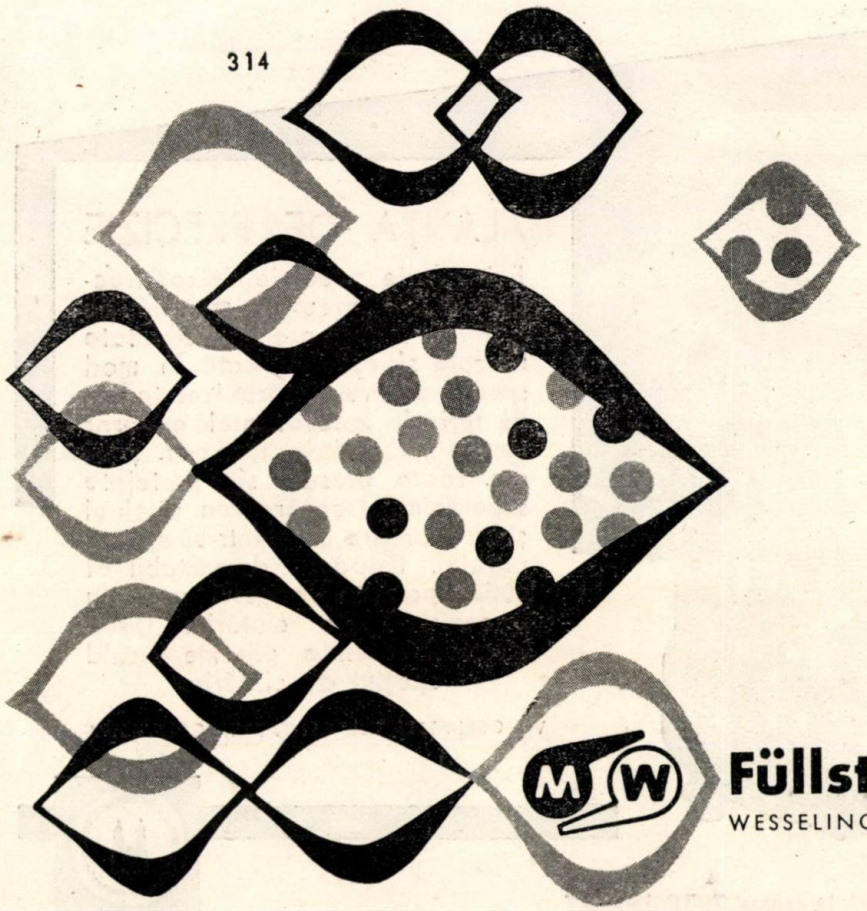
folosiți:
- pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.



ULTRAMARIN

FABRICAT LA I.I.S. „METALOCHIMICA" PLOIEȘTI

314



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN-WESTDEUTSCHLAND

Între ieri și azi

s-au petrecut peste tot schimbări.
Dacă într-o anumită epocă, cismele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent încălțămintea ușoară, elegantă și frumoasă ne ușurează voiajul. Și aici, chimia este un auxiliar prețios, care favorizează satisfacerea exigențelor omului modern. Produsele speciale, ca

Pepsyzima, Falipol și Satilan

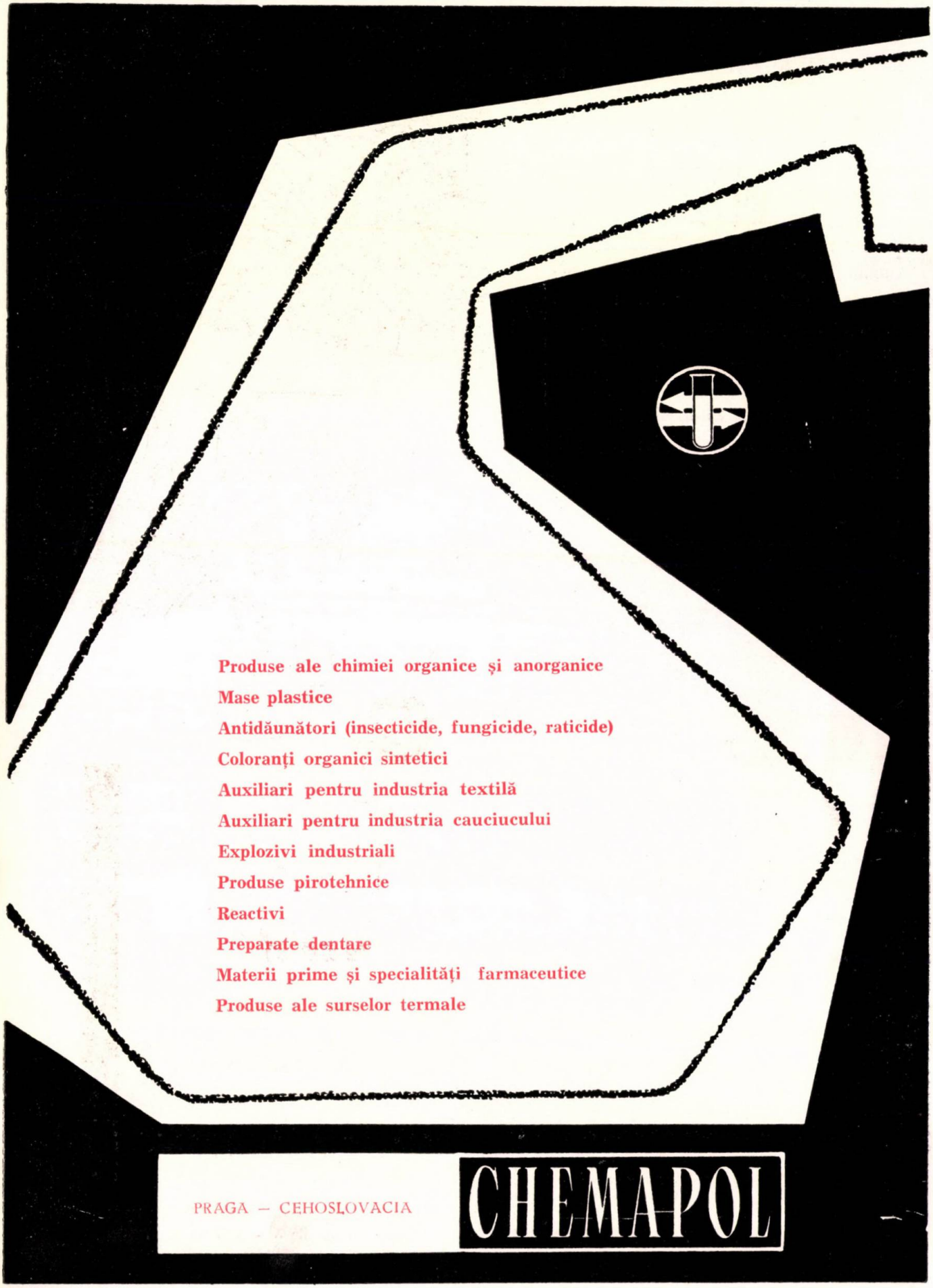
acționează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor și permit realizarea efectelor dorite.

Specialiștii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA — CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

În toate formele de stază venoasă ca și în anomaliile hemoragice periferice

VASOKASTAN

Extract de castan sălbatec, bogat în flavonoizi și liber de saponină cu adaos de distilat de hamamelis și vitamina B_1

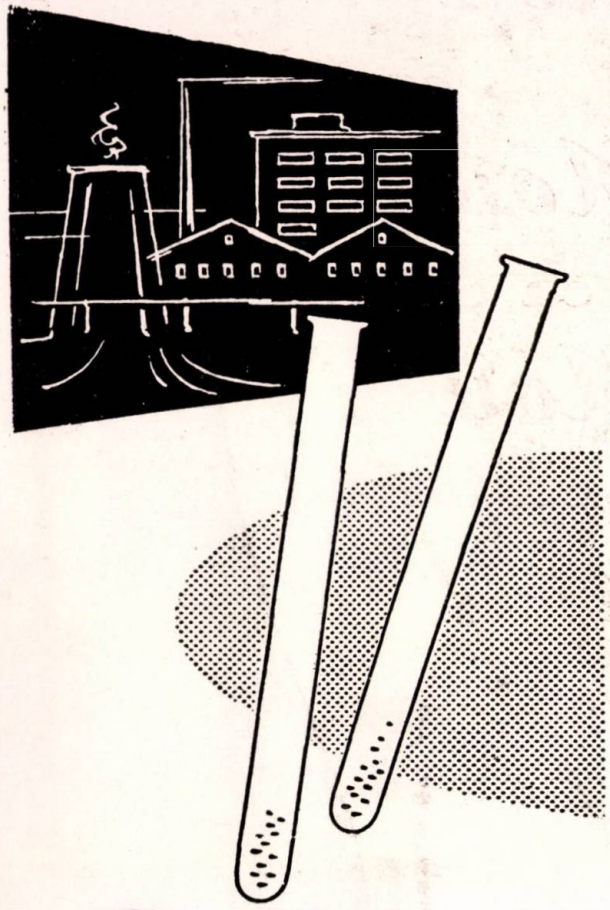
LICHID ȘI FIOLE

În anumite cazuri este deosebit de eficace utilizarea de

VASOKASTAN FIOLE

★

VEB LEIPZIGER ARZNEIMITTELWERK
LEIPZIG 05
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Fluorescein-sodiu
Acid percloric
m-Cloranilină
Acetat de sodiu
Xantogenat
Oxalat de feri-amoniu
Sulfocianură de amoniu

VEB LABORCHEMIE APOLDA

Labor- und Industriechemikalien

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
INDUSTRIE — UND LABORCHEMIKALIEN

Nou
ca idee
Nou
ca execuţie
Nou
ca format

Cele 10 caracteristici principale ale aparatului **PENTI:**

Greutate redusă — numai 230 g

Cutie metalică eloxată auriu

Obiectiv de mare capacitate 1:3,5/30 mm

Vizor îngropat

Reglarea rapidă şi practică prin clapă de film

Protejare contra expunerii suprapuse

Sistem comod de introducere a filmului

Contor de clişee

Formatul negativului 18×24 mm, deci 24 clişee pe un rulou.

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

I. Articole din bachelită modificată cu cauciuc

1. Ambalaje pentru industria cosmetică

II. Din aminoplast

1. Capace şi buşoane pentru flacoane şi borcane
2. Ambalaje diferite

III. Din celuloid

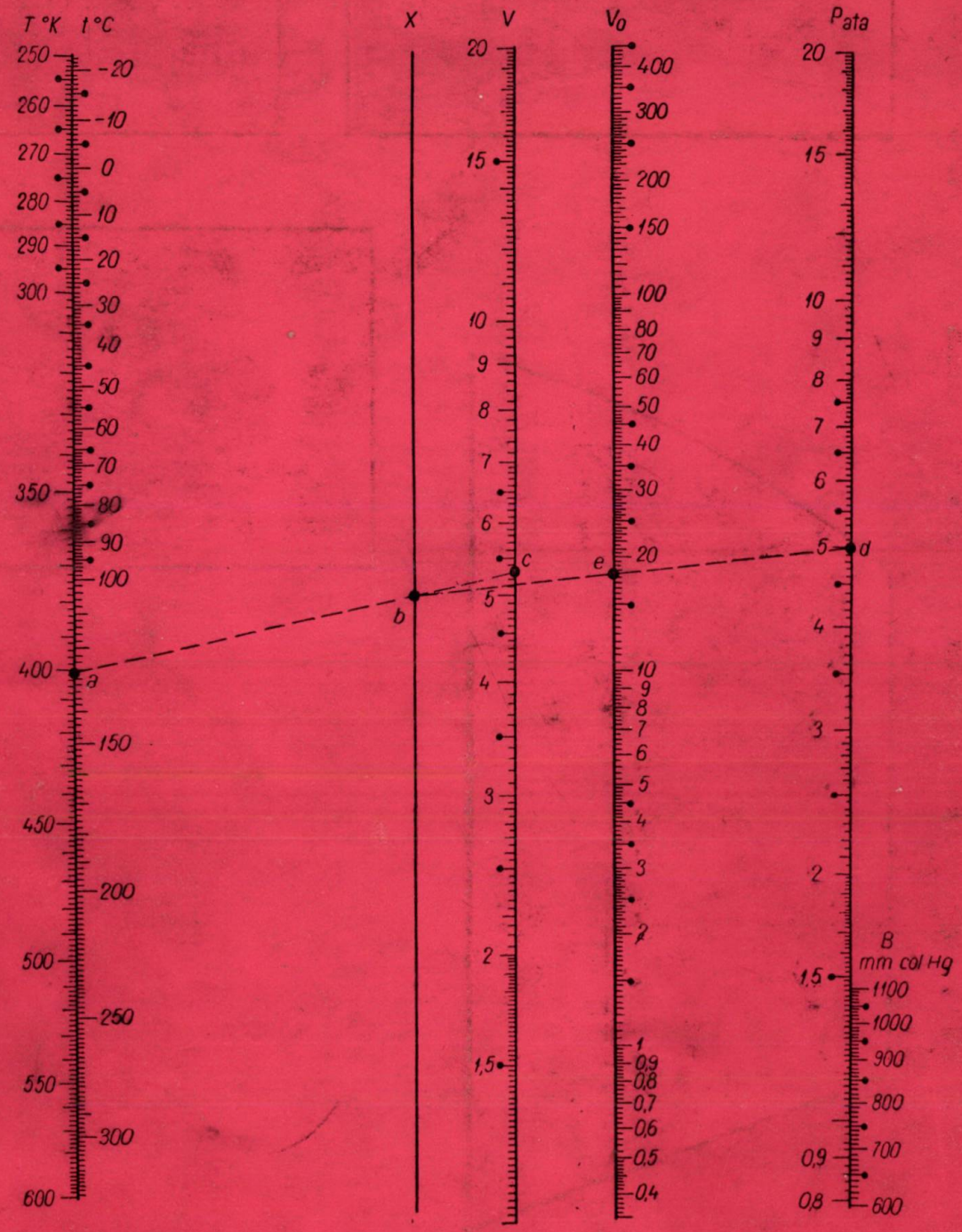
1. Plăci de diferite grosimi şi culori sidefate

Notă

Pentru producţia de serie, furnizorul execută proiectarea şi sculele necesare presării pieselor respective

NOMOGRAMA PENTRU REDUCEREA VOLUMULUI DE GAZ LA CONDIȚIILE NORMALE, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI PRESIUNE

(după S. D. Beskov)



Nomograma se bazează pe relația:

$$V_0 = \frac{273 \cdot V \cdot p}{T}$$

în care:

V_0 este volumul de gaz redus la condițiile normale (0°C și 760 mm col. Hg);

V — volumul de gaz la T°K;

p — presiunea gazului în ata;

T — temperatura absolută a gazului, în °K.

Exemplu de folosire:

Fie un gaz cu volumul de 5,3 m³ la temperatura de 127°C și la presiunea de 5 ata; se cere volumul gazului în condițiile normale.

Se unește punctul a = 127°C de pe scara temperaturilor cu punctul c = 5,3 de pe scara volumelor (V). Punctul b, rezultat din intersecția dreptei ab cu dreapta auxiliară x, se unește cu punctul d = 5 ata de pe scara presiunilor. Punctul e = 18,2 la intersecția dintre dreapta bd cu scara volumelor reduse (V_0) reprezintă volumul căutat al gazului de 18,2 m³ în condițiile normale de temperatură și presiune.

Ç. 1606 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — București

Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERALVA

R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 8 pag. 433 - 492, Bucureşti, August, 1960

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 11, nr. 8, august 1960

CUPRINS

Pag.

M. Florescu, Dezvoltarea industriei chimice în planul de şase ani . . 433
* * *, Ridicarea nivelului tehnic al producţiei 440
A. Moldoveanu şi I. Butaciu, Industria cauciucului sintetic în următorii şase ani în ţara noastră 442
I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu şi F. Badea, Sinteza biciclo-[2,2,1]-heptadienei-2,5 (Norbornadienei) 446
I. V. Nicolescu şi A. Nicolescu-Modestinu, Studiul selectivităţii catalizatorilor utilizaţi în reacţia de hidrogenare a izopropilbenzenului în alfa-metilstiren 452
N. Anghelescu, Izomerii inactivi ai hexaclorciclohexanului, materie primă pentru industria chimică 458
P. Roman şi Gh. Mozes, Cercetări pentru obţinerea siliciului de mare puritate pentru semiconductoare. Nota I. Obţinerea barelor de siliciu fără bor din tetraclorură de siliciu şi hidrură de litiu-aluminiu . . 464
Fl. Nicolau, Gh. Mozes şi E. Grigorovici, Siliciu de mare puritate pentru semiconductoare în formă de bare şi granule prin descompunerea silanilor. Nota a II-a 468

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

R. Lörincz, Contribuţii la studiul neutralizării superfosfatului în vederea granulării la cald 476

LABORATOR

M. Filipescu şi M. Aurelian, Separarea cromatografică a amestecului de clor molecular şi acid clorhidric gazos 478
M. Ionescu şi D. Dumitrescu, Determinarea polarografică rapidă a fierului şi manganului din minereuri pentru analiza de serie . . . 483

SCURTE COMUNICĂRI

I. Dema, Determinarea gravimetrică a beriliului cu acid cinamic . . . 485
Gh. Tobă, Metodă pentru obţinerea concentratelor de izomer γ H.C.H. din produsul tehnic cu 6—10% izomer γ 486
G. Baiulescu şi C. Ciurea, Contribuţii la studiul grupărilor analitice funcţionale pentru uraniu (VI). Nota a II-a 487
M. Sterescu, N. Keim şi M. Popa, Studiul polarografic şi cromatografic al unor combinaţii noi din clasa aril-amino-alchiltioeterilor . 487
M. Budăi, Al. Sauciuc şi M. Magazin, Extracţia vitaminei B_{12} produse de Propioni bacterium 488
M. Sterescu şi M. Popa, Dozarea polarografică a adrenocromsemicarbazonei 489

CRONICA 489
RECENZII 491

СОДЕРЖАНИЕ

М. Флореску, Развитие химической промышленности в шестилетнем планеае . . . 433
** *, Повышение технического уровня производства . . . 440
А. Молдовяну и И. Бутачу, Развитие производства синтетического каучука 442
Ю. Погани, Е. Чоранеску, М. Аврам, И. Некшою и Ф. Бадя, синтез бицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 (норборнадиена) . . . 446
И. В. Никулеску и А. Николеску — Модестину, Изучение селективности катализаторов применяемых в реакции обезгидрирования изопропилбензола в альфа-метил-стирен 452
Н. Ангелеску Неактивные изомеры гексахлороциклогексана-сырье для химической промышленности . . . 458
П. Роман и Г. Мозеш, Исследования по получению кремния высокой чистоты для полупроводников. Заметка I. Получение кремневых стержней без бора из четыреххлористого кремния и гидрида лития-алюминия . . . 464
Ф. Николау, Г. Мозеш и Е. Григорович Получение сверхчистого кремния в виде стержней для полупроводников путем разложения силанов. Заметка II . . . 468

СПРАВОЧНИК МОЛОДОГО ИНЖИНЕРА

Р. Лоринц, К вопросу исследования нейтрализации суперфосфата для высокотемпературного гранулирования . . . 476

ЛАВОРАТОРИЯ

М. Филипеску и М. Аурелиян, Хроматографическое разделение смеси молекулярного хлора и соляной кислоты в газообразном состоянии . . . 478
М. Ионеску и Д. Думитреску, Скоростное полярографическое определение железа, и марганца в руде для серийного анализа . . . 483

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Дема, Гравиметрическое определение бериллия коричной кислотой . . . 485
Г. Тоба, Способ получения концентратов γ-изомера гексахлорциклогексана из технического продукта с 6—10% содержанием γ-изомера . . . 486
Г. Баюлеску и К. Чуря, К вопросу изучения функциональных аналитических группировок урана (VI). Заметка II . . . 487
М. Стереску, Н. Кейм и М. Попа, Полярографическое и хроматографическое исследование ряда новых соединений группы арил—амино—алкил—тиозфиров . . . 487
М. Будай, А. Саучук и М. Магазин. Экстрагирование витамина B_{12} вырабатываемого Bacterrum propioni . . . 488
М. Стереску и М. Попа, Полярографическое определение адренохромо-полукарбазона . . . 489

ХРОНИКА . . . 489
РЕЦЕНЗИИ . . . 491

Ю. Погани, Е. Чоранеску, М. Аврам, И. Некшою и Ф. Бадя: **Синтез бицикло—[2,2,1] — гептадиена — 2,5 (норборнадиена).**

Авторы разработали производственный метод синтезаб ицикло—[2,2,1]—гептадиена, важный промежуточный продукт в производстве диеновых инсектицидов типа альдрин. Способ включает парофазную реакцию между дициклопентадиеном и ацетиленом под давлением, отличаясь этим от предыдущих способов с применением мономерного циклопентандиена. Таким образом отпадает один производственный этап и опасность работы в промышленных условиях с летучим и воспламеняющимся сырьем.

Полученные выходы превышают результаты указанные в литературных данных.

Rev. chim. 11, 8. p. 446

Д. К. 632. 951: 547. 517. 72: 547. 514. 72

И. В. Николеску и А. Николеску — Модестину: **Изучение селективности катлизаторов применяемых в реакции обезгидрирования изопропилбенозола в алфа-метилстирен.**

Представлен общий критерий оценки практичеекого значения катализаторов на основе соотношения между активностью, селективностью, показателем селективности и значениями кажущейся величины активирования основной реакции по сравнению с побочной.

Рассматриваются катализаторы, применяемые в процессе обезагидрирования изопропилбензена, в алфа-метил-стирене, причем отмечеются преимущества катализатора ZnO+ промоторы по сравнению с катализаторами содержащими активные компоненты Cr_2O_3 или Fe_2O_3.

Rev. chim. 11,8,p. 452

Д. К. 547, 535, 1 : 542, 941, 8 : 547, 538, 141, 1

П. Роман и Г. Мозеш: **Исследования по получению кремния высокой чистоты для полупроводников. Заметка I. Получение кремневых стержней без бора из четыреххлористого кремния и гидрида лития-алюминия.**

Авторы обсуждают преимущества методов приготовления высокочистого кремния для полупроводников из силана. Отмечаются затруднения встречаемые при удалении бора из кремния путем зонального плавления, а также возможности получения кремния без бора термическим разложением моносилана, приготовленного из $SiCl_4$ и $Li(AlH_4)$.

Описывается способ примененный для получения $Li(Al H_4)$ исходя от Li_2CO_3, получение моносилана из $Li(AlH_4)$ и $Si Cl_4$, а также получение кремневых стержней из SiH_4.

На основе полученных результатов отмечается, что этим способом получается кремний без наличия следов бора, определяемых спектроскопически. Другим преимуществом метода является значительный выход реакции при небольшом расходе материалов.

Rev. chim. 11, 8, p. 464

Д. К. 546. 28, 621. 315. 592 : 546. 341. 1 : 546. 623. 1

Ф. Николау, Г. Мозеш и Е. Григорович: **Получение высокочистого кремния в виде стержней и гранулей для полупроводников путем разложения силанов. Заметка II.**

Обсуживаются преимущества метода приготовления кремнезема из силанов сравнительно с другими способами с точки зрения чистсты и технологи получения монокристаллов. Приводятся методы применяемые Электротехническим научно-исследовательским институтом и описываются установки для приготовления и очистки промежуточных соединений, а также получение кремния в виде гранулей и стержней разложением трихлосилана и моносилана.

Показаны оптимальные условия работы установок и эффективность способов применяемых для очистки силанов, причем приводятся полученные результаты.

Rev. chim. 11, 8, p. 468

Д. К. 546. 28 : 621. 315. 592 : 546. 284. 287

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
M. Florescu, Die Entwicklung der chemischen Industrie im Sechsjahresplan	433
* * * Steigerung des technischen Niveaus der Produktion	440
A. Moldoveanu und I. Butaciu, Die Entwicklung der Synthesekautschukindustrie	442
I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu und F. Badea, Die Synthese von Bycicło-[2,2,1]-heptadien-2,5 (Norbornadien)	446
I. V. Nicolescu und A. Nicolescu-Modestinu, Das Studium der Selektivität von Katalysatoren für die Dehydrierung von Isopropylbenzol zu α-Methylstyrol	452
N. Anghelescu, Die inaktiven Isomere des Hexachlorcyclohexans als Rohstoffe für die chemische Industrie	458
P. Roman und Gh. Mozes, Forschungsarbeiten über die Erzeugung von hochreinem Silicium für Halbleiter. I. Die Erzeugung von Siliciumbarren ohne Bor aus Siliciumtetrachlorid und Lithium-Aluminiumhydrid	464
Fl. Nicolau, Gh Mozes und E. Grigorovici, Hochreines Silicium für Halbleiter in Barren und gekörnter Form durch Silonzersetzung. IIte Notiz.	468
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN	
R. Lörincz, Beiträge zum Studium der Neutralisierung von Superphosphat zwecks Warmgranulierung	476
LABORATORIUM	
M. Filipescu und M. Aurelian, Die chromatographische Trennung eines Gemisches von gasförmigem Chlor und Chlorwasserstoff	478
M. Ionescu und D. Dumitrescu, Die polarographische Schnellbestimmung von Eisen und Mangan in Erzen für Serienanalysen	483
KURZREFERATE	
I. Dema, Die gravimetrische Bestimmung von Beryllium mit Zimtsäure	485
Gh. Tobă, Eine Methode für die Gewinnung von γ-Isomerhexachlorcyclohexankonzentraten aus dem technischem Produkt mit 8–10% γ-Isomer	486
G. Baiulescu, und C. Ciurea, Beiträge zum Studium der analytischen Funktionsgruppen für Uranium (VI). IIte Notiz.	487
M. Sterescu, N. Keim und M. Popa, Das polarographische und chromatographische Studium einiger neuer Verbindungen der Klasse der Aryl-aminoalkylthioäthere	487
M. Budăi, Al. Sauciuc und M. Magazin, Die Extraktion des von Propionibacterium erzeugten Vitamins B_{12}	488
M. Sterescu und M. Popa, Die polarographische Bestimmung des Adrenochromosemicarbazons	489
CHRONIK	489
REZENSIONEN	491

I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu und F. Badea: **Die Synthese von Bicyclo-[2,2,1,]-heptadien-2,5 (Norbornadien).**

Die Verfasser arbeiteten eine Herstellungmethode für Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-2,5 aus, das als wichtiger Zwischenprodukt zur Synthese von dienischen Insektiziden vom Typ Aldrin dient. Das Verfahren beruht auf einer Dampfphasenreaktion zwischen Dicyclopentadien und Acetylän unter Druck und unterscheidet sich dadurch von den früher angewandten Methoden, die mit monomerem Cyclopentadien arbeiteten. Auf diese Weise wird eine Fabrikationsstufe, sowohl als gefährlicher Umgang mit flüchtigen und brennbaren Rohstoffen auf grosstechnischem Masstab, vermieden. Die erzielten Ausbeuten sind höher als die Literaturangaben.

Rev. Chim. 11, 8, p. 446.

D.C. 632.951:547.517.72:547.514.72.

I. V. Nicolescu und A. Nicolescu-Modestinu: **Das Studium der Selektivität von Katalysatoren für die Dehydrierung von Isopropylbenzol zu α-Methylstyrol.**

Es wird ein allgemeines Kriterium für die Bewertung des praktischen Wertes von Katalysatoren auf Grund der Beziehung zwischen Wirksamkeit, Selektivität, Selektivitätskennzahl und scheinbare Aktivierungsenergie der Hauptreaktion gegenüber der Nebenreaktion, angegeben. Als Beispiel dienen die Katalysatoren für die Dehydrierung von Isopropylbenzol zu α-Methylstyrol. Bessere Ergebnisse wurden mit einem Katalysator auf Grund von ZnO + Promotor, gegenüber dem Katalysator mit Cr_2O_3 oder Fe_2O_3 als Aktivkomponenten erzielt.

Rev. Chim. 11, 8, p. 452.

D.K. 547.535.1:542.941.8:547.538.141.1.

P. Roman und Gh. Mozes: **Forschungsarbeiten über die Erzeugung von hochreinem Silicium für Halbleiter. I. Die Erzeugung von Siliciumbarren ohne Bor aus Siliciumtetrachlorid und Lithium-Aluminiumhydrid.**

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen Silicium ohne Bor durch die thermische Zersetzung des aus $SiCl_4$ und $Li(AlH_4)$ hergestellten Monosilans, zu erhalten.

Die Verfasser beschreiben die angewandte Herstellungsmethode für $Li(AlH_4)$ aus Li_2CO_3, für Monosilan aus $Li(AlH_4)$ und $SiCl_4$, wie auch die Erzeugung von Siliciumbarren aus SiH_4.

Die Herstellungsmethode zeichnet sich durch die hohe Ausbeute der Reaktionen und den niedrigen Materialverbrauch vorteilhaft aus.

Rev. Chim. 11, 8, p. 464.

D.C. 546.28:621.315.592:546.341.1:546.623.1.

Fl. Nicolau, Gh. Mozes und E. Grigorovici: **Hochreines Silicium für Halbleiter in Barren und gekörnter Form durch Silonzersetzung. IIte Notiz.**

Die Verfasser beschreiben die im Forschungsinstitut für Elektrotechnik ausgearbeiteten Methoden und die angewandten Anlagen für die Herstellung und Reinigung der Zwischenprodukte und für die Herstellung von Silicium in Barren und gekörnter Form durch die Zersetzung von Trichlorsilan und Monosilan.

Es werden die optimalen Arbeitsbedingungen der Anlagen, die Wirksamkeit der Silonreinigungsmetoden, sowohl als eine Übersicht der Ergebnisse angegeben.

Rev. Chim. 11, 8, p. 468.

D.K. 546.28:621.315.592:546.284.287.

SOMMAIRE

	Pag.
M. Florescu, Le développement de l'industrie chimique dans le plan de six ans.	433
* * * Augmentation du niveau tehnique de la production	440
A. Moldoveanu et I. Butaciu, Le développement de l'industrie du caoutchouc synthétique	442
I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu et F. Badea, La synthèse de la bicyclo-[2,2,1]-heptadiène-2,5 (norbornadiène)	446
I. V. Nicolescu et A. Nicolescu-Modestinu, L'étude de la sélectivité des catalyseurs utilisés dans la réaction de la déhydrogenation de l'isopropylbenzène en alfa-méthyle-styrène	452
N. Anghelescu, Les isomères inactifs du hexachlorcyclohexane, matière première pour l'industrie chimique	458
P. Roman et Gh. Mozes, Recherches pour l'obtention du silicium de grande pureté pour sémiconducteurs. I-ère Note. L'obtention des barres de silicium sans bore à partir du tetrachlorure de silicium et de la hydrure de lithium-aluminium	464
Fl. Nicolau, Gh. Mozes et E. Grigorovici, Le silicium de grande pureté pour sémiconducteurs sous forme de barres et de granules, obtenu au moyen de chlore molèculaire et d'acide clorhydrique gaseux	568
GUIDE DU JEUNE INGENIEUR	
R. Lörincz, Contributions à l'étude de la néutralisation du superphosphate en vue de la granulation à chaud	476
LABORATOIRE	
M. Filipescu et M. Aurelian, La séparation chromatographique du mélange de chlore moleculaire et d'acide clorhydrique gaseux	478
M. Ionescu et D. Dumitrescu, Dosage polarographique rapide du fer et du mangane dans les minerais, pour l'analyse en série	483
BRÈVES COMMUNICATIONS	
I. Dema, Dosage gravimetrique du béryllum à l'aide de l'acide cinamique	485
Gh. Toba, Méthode pour l'obtention des concentrés d'isomère γ H.C.H. à partir du produit technique contenant 6–10% d'isomère γ	486
G. Baiulescu et C. Ciurea, Contributions à l'étude des grouppes analytiques fonctionelles pour l'uranium (VI). II-ème Note	487
M. Sterescu, N. Keim et M. Popa, L'étude polarographique et chromatographique de certaines nouvelles combinaisons de la classe des aryl-alchyl thyoeters	487
M. Budăi, Al. Sauciuc et M. Magazin, L'éxtraction de la vitamine B_{12} produite par le Propioni bactérium	488
M. Sterescu et M. Popa, Dosage polarographique de l'adrénochromosemicarbozone	489
CHRONIQUE	489
COMPTES-RENDUS	491

I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu et F. Badea: **La synthèse de la bicyclo--[2,2,1]-heptadiène-2 5 (norbornadiène).**

Les auteurs ont mis au point un procédé de fabrication de la bicyclo-[2,2,1]-heptadiene-2,5, important intermèdiaire à la fabrication des insécticides dièniques du type aldrin. Ce procédé comporte une réaction en phase de vapeur de la dicyclopentadiène avec l'acétylene sans pression, diffèrant des methodes antérieures, qui utilisent la cyclopentadiène monomère. On évite ainsi une phase de fabrication, ainsi que les dangers qui s'ensuivent de la manipulation à l'échelle industrielle de matières premières volatiles et inflammables.

Les rendements obtenus sont supérieurs à ceux indiqués dans la litérature.

Rev. Chim. 11, 8, p. 446.

C.D. 632.951:547.517.72:547.514.72.

I. V. Nicolescu et A. Nicolescu-Modestinu: **L'étude de la sélectivité des catalyseurs utilisés dans la réaction de déhydrogénation de l'isopropylbenzène en alfa-methyle-styrène.**

Les auteurs présentent un critérium général pour aprecier la valeur pratique des catalyseurs, au moyen de la corrélation qui existe entre : l'activité, la sélectivité, l'indèxe de sélectivité et les valeurs de l'énergie apparente d'activation de la réaction principale, en comparaison avec la réaction secondaire.

On exemplifie par l'étude des catalyseurs utilisés pendant le procès de déhydrogénation du isopropylbenzène en alfa-methyle-styrène, tout en démontrant la supériorité du catalyseur ZnO + promoteurs vis-à-vis des catalyseurs qui contiennent des components actifs, notamment du Cr_2O_3 ou bien du Fe_2O_3.

Rev. Chim. 11, 8, p. 452.

C.D. 547.535.1:542.941.8:547.538.141.1.

P. Roman et Gh. Mozes: **Recherches pour l'obtention du silicium de grande pureté pour sémiconducteurs. I-ère Note. L'obtention des barres de silicium sans bore, à partir du tetrachlorure de silicium et de la hydrure de lithium-aluminium.**

On montre la possibilité d'obtenir un silicium sans bore par la décomposition thermique du monosilane préparé à partir du $SiCl_4$ et $Li(AlH_4)$.

On décrit le procédé employé pour la préparation du $Li(AlH_4)$ à partir du Li_2CO_3, l'obtention du monosilane contenu dans le $Li(AlH_4)$ et dans le $SiCl_4$ ainsi que l'obtention des barres de silicium à partir du SiH_4.

Cette méthode de préparation présente l'avantage que les réactions découlent avec rendement elevé et une consommation de matériaux reduite.

Rev. Chim. 11, 8, p. 444.

Rev. Chim. 11, 8, p. 464.

Fl. Nicolau, Gh. Mozes et E. Grigorovici: **Le silicium de grande pureté pour sémiconducteurs sous forme de barres et de granules, obtenu au moyen de la décomposition des silanes. II-ème Note.**

On présente les méthodes adoptées par l'Institut de Recherches Electrotechniques ainsi que les installations utilisées pour la préparation et la purification des composés intermediaires et l'obtention du silicium sous forme de barres et de granules, par la décomposition du trichlorsilane et du monosilane.

On indique les conditions optima pour le fonctionnement des installations et l'efficacité des procédés appliqués pour purifier les silanes et l'on présente les résultats obtenus.

Rev. Chim. 11, 8, p. 468.

C.D. 546.28:621.315.592:546.284.287.

CONTENTS

	Pag.
M. Florescu, The development of the chemical industry in the six years plan	433
* * *, Raising the technical level of production	440
A. Moldoveanu and I. Butaciu, The development of the synthetic rubber industry	442
I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu and F. Badea, The synthesis of byciclo-[2, 2, 1]-heptadiene -2,5 (norbornadiene)	446
I. V. Nicolescu and A. Nicolescu-Modestinu, The study of the selectivity of catalysts used in the dehydrogenisation of isopropilbenzene to α-methyl styrene	452
N. Anghelescu, The inactive isomers of hexachlorcyclohexane – a raw material for the chemical industry	458
P. Roman and Gh. Mozes, Studies on the obtention of high purity silicon for semiconductors. I. The obtention of boronfree silicon rods from silicon tetrachloride and aluminium-lithium hydride	464
Fl. Nicolau, Gh. Mozes and E. Grigorovici, High purity silicon for semiconductors in rods and granular form by silane decomposition. IInd report	468
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
R. Lörincz, Contributions to the study of neutralisation of the superphosphate in view of its hot granulating	476
LABORATORY	
M. Filipescu and M. Aurelian, The cromatographic separation of a mixture of molecular chlorine and graseous chlorhydric acid	578
M. Ionescu and D. Dumitrescu, The rapid polarographic determination of iron, and manganese in minerals by current analysis.	483
BRIEF REPORTS	
I. Dema, The gravimetric determination of beryllium with cinnamic acid	485
Gh. Tobă, A method for the obtention of γ -isomer concentrates of hexachlorcyclohexane from the technical product with 8–10% γ -isomer	486
G. Baiulescu and C. Ciurea, Contributions to the study of the analytical functional groups for uranium (VI). IInd report	487
M. Sterescu, N. Keim and M. Popa, The polarographic and chromatographic study of some new compounds from the class of arly-amino-alkylthioethers.	487
M. Budăi, Al. Sauciuc and M. Magazin, The extraction of the vitamine B_{12}, produced by the Propioni bacterium	488
M. Sterescu and M. Popa, The polarographic determination of adrenochroma-semicarbazone	489
CHRONICAL	489
REVIEWS	491

I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu and F. Badea: **The synthesis ob bicyclo-[2,2,1]-heptadiene-2,5 (norbornadiene).**

The authors present a method for the obtention of byciclo-[2,2,1]-heptadiene-2,5, an important intermediate in the synthesis of dienic Aldrin-type inecticides. The method is based on the vapour phase reaction of dicyclopentadiene with acetylene under pressure, differing from the other methods, which used for this purpose the monomer cyclopentadiene. By this way it is possible to eliminate one fabrication step and the operating with volatile and inflamable raw materials.

The yields are higher than indicated in literature data.

Rev. Chim. 11, 8, p. 446.

D.K. 632.951:547.517.72:547.514.72.

I. V. Nicolescu and A. Nicolescu-Modestinu: **The study of the selectivity of catalysts used in the dehydrogenisation of isopropylbenzene to α- methylstyrene.**

A general criterion is given for the evolution of the practical value of catalysts by the relationship between activity, selectivity, index of selectivity and apparent activation energy of the main reaction compared to the secondary one.

Examples are given with the catalysts used in the dehydrogenisation of isopropylbenzene to α-methylstyrene, showing the superiority of the catalysts ZnO + promotors against those with Cr_2O_3 or Fe_2O_3 as active components.

Rev. Chim. 11, 8, p. 452.

D.C. 547.535.1:542.941.8:547.538.141.1.

P. Roman and Gh. Mozes: **Studies on the obtention of high purity silicon for semiconductors. I. The obtention of boron-free silicon rods from silicon tetrachloride and aluminium-lithium hydride.**

The authors pointed out the possibilities of obtaining boron-free silicon by thermal decomposition of monosilane prepared from $SiCl_4$ and $Li(AlH_4)$.

A description is given of the obtention method for $Li(AlH_4)$ from Li_2CO_3, for the monosilane from $Li(AlH_4)$ and $SiCl_4$ and for silicon rods from SiH_4. The proposed methods presents the advantage of involving highyield reactions and low materials consumption.

Rev. Chim. 11, 8, p. 464.

D.K. 546.28:621.315.592:546.341.1:546.623.1.

Fl. Nicolau, Gh. Mozes and E. Grigorovici: **High purity silicon for semiconductors in rods and granuler form by silicone decomposition. IInd report.**

The authors present the methods applied by the Electrotehnical Research Institute, as well as the plants used for the obtention and purification of the intermediate products and for the obtention of silicium in rods and granular form by decomposition of trichlorsilane and monosilane.

The optimum working conditions and the efficiency of the methods for the silane purification, as well as the experimental results are indicated.

Rev. Chim. 11, 8, p. 468.

D.C. 546.28:621.315.592:546.284.287.

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 8 August 1960

MŰSZAKI

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ÎN PLANUL DE ŞASE ANI

Ing. M. Florescu
Ministrul Industriei Petrolului şi Chimiei

Hotărîrile Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn cu privire la planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi la schiţa planului economic de perspectivă pe 15 ani au fost primite de către lucrătorii industriei chimice cu un entuziasm înflăcărat.

Realizarea acestor hotărîri va permite ca într-o perioadă istorică scurtă economia socialistă a ţării noastre să se situeze printre cele mai dezvoltate.

Producţia bunurilor materiale în industrie şi agricultură va permite atingerea unui asemenea nivel în etapele următoare de dezvoltare a economiei noastre socialiste, încît putem afirma că în decursul acestor ani se vor realiza condiţiile asigurării complete a nevoilor materiale şi culturale ale întregului popor.

Obiectivul principal al planului de şase ani este dezvoltarea bazei tehnico-materiale a socialismului, desăvîrşirea procesului de făurire a relaţiilor de producţie socialiste pe întreaga economie în vederea desăvîrşirii construcţiei socialismului în ţara noastră şi a creării condiţiilor pentru trecerea treptată la construirea comunismului.

Raportul Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn prezentat de tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej a făcut bilanţul activităţii partidului în perioada dintre cele două congrese şi a analizat rezultatele obţinute în economia socialistă a ţării noastre în această perioadă.

Cu mare satisfacţie s-a putut constata că sarcinile stabilite la Congresul al II-lea al partidului nostru, pentru dezvoltarea economiei naţionale, au fost realizate.

Cele mai importante ramuri ale industriei au realizat sarcinile stabilite şi multe din ele le-au depăşit. Rezultate importante au fost obţinute îndeosebi în industria energetică, chimică şi construcţii de maşini.

În anii 1956—1959 pe baza Directivelor Congresului al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn au fost construite o serie de unităţi industriale noi şi puternice ca: Uzina de sodă Govora, Uzina de acid sulfuric şi superfosfat Năvodari, Uzina de fire şi fibre sintetice de la Săvineşti, Fabrica de mase plastice „Bucureşti". În aceeaşi perioadă au fost reconstruite şi modernizate, crescînd în acelaşi timp şi capacităţile de producţie, Combinatul chimic „Karl Marx", Combinatul chimic Făgăraş, Uzinele chimice Turda, Uzina de îngrăşăminte „Petru Poni", Colorom-Codlea etc.

În anul 1959 producţia industriei chimice a fost de 5,2 ori mai mare decît cea realizată în anul 1950 şi ea a reprezentat 7,3% din producţia industrială a ţării.

Au fost create noi ramuri ale industriei chimice: industria îngrăşămintelor chimice, a coloranţilor, a medicamentelor de sinteză, a maselor plastice, a fibrelor şi firelor sintetice.

În acest interval de timp productivitatea muncii pe cap de muncitor a crescut cu 210%, datorită introducerii pe scară largă a mecanizării operaţiilor de transport şi manipulare.

Aceste realizări pot fi considerate numai drept începutul construcţiei unei industrii chimice, ea urmînd a se desăvîrşi prin măreţul plan de dezvoltare trasat prin Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn.

În planul de dezvoltare pe următorii şase ani se prevede a se asigura produsele necesare sporirii producţiei agricole la hectar, materialele sintetice: mase plastice, fire şi fibre chimice, cauciuc sintetic, necesare industriei şi ridicării nivelului de trai, precum şi produsele chimice care constituie materii prime pentru alte ramuri industriale: sodă calcinată, sodă caustică, acid sulfuric, amoniac, coloranţi. solvenţi etc.

În tabela 1, se indică dezvoltarea principalelor produse chimice realizată între anii 1938—1959 şi prevederile pentru anul 1965.

Tabela 1

DEZVOLTAREA PRICIPALELOR PRODUSE CHIMICE ÎNTRE ANII 1938—1965

Produse	Producţia realizată				Prevederi minime
	1938	1950	1955	1959	1965
Produse sodice:					
Sodă caustică t	19 900	15 277	23 504	64 391	180 000
Sodă calcinată t	23 550	38 787	51 014	106 155	320 000
Acid sulfuric t	43 900	51 636	91 825	199 399	734 000
Carbid t	5 500	13 197	23 847	49 106	125 000
Îngrăşăminte fosfatice 100 % t	2 240	1 152	7 363	43 606	220 000
Îngrăşăminte fosfatice ca atare t	14 000	7 200	45 917	242 231	280 000
Îngrăşăminte cu azot 100 % t	—	—	3 382	7 093	
Îngrăşăminte cu azot ca atare t	—	—	12 406	24 093	—
Antidăunători (substanţă activă) total t	8 210	4 484	6 291	8 787	26 000
din care:					
Insecticide t	—	43	140	2 200	10 000
Fungicide t	8 210	4 441	6 151	6 550	15 000
Ierbicide t	—	—	—	37	1 000
Mase plastice şi răşini sintetice t	—	359	1 057	6 565	95 000
Fire şi fibre chimice din care: t	850	2 300	2 622	3 069	47 000
Fire şi fibre sintetice t	—	—	—	244	13 000
Fire şi fibre celulozice t	850	2 300	2 622	2 704	34 000
Cauciuc sintetic t	—	—	—	—	50 000
Anvelope buc.	—	—	180000	312 000	1100 000

În cele ce urmează vom examina problemele de bază ale dezvoltării industriei chimice în următorii ani, pe principalele ramuri.

*) Vezi tabela 1.

I. INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ DE BAZĂ

Industria chimică anorganică, prin produsele ei de mare tonaj, este indispensabilă dezvoltării nu numai a celorlalte ramuri industriale, dar chiar și a ramurilor industriei chimice.

Descoperirea unor mari rezerve de minereuri complexe și pirite, permite dezvoltarea accelerată a industriei de acid sulfuric, acest oțel al industriei chimice.

Creșterea producției de acid sulfuric * se va asigura pe bază de pirite și minereuri neferoase cu conținut de sulf, prin amplificarea unităților existente și prin construirea de noi unități. Pentru a se realiza instalații de mare productivitate și dotate cu mecanizarea și automatizarea corespunzătoare unor procese tehnologice moderne se vor construi linii de producție cu o capacitate anuală de 100 000 t acid sulfuric. Se va introduce și extinde prăjirea piritelor în pat fluidizat la unitățile de acid sulfuric și se va recupera căldura rezultată din arderea piritei, folosindu-se la producerea energiei electrice, încît fabricile de acid sulfuric vor deveni producătoare de energie electrică în loc de a fi consumatoare ca pînă acum. Sobele de contact de capacitate mică se vor înlocui cu sobe de contact de mare capacitate (100—300 t/zi).

Fabrica de acid sulfuric de la Uzinele Năvodari va fi amplificată cu încă o linie de producție, realizîndu-se prin aceasta scăderea prețului de cost al acidului sulfuric fabricat la această uzină.

Uzinele de sodă * se vor dezvolta astfel încît se vor atinge capacitățile de producție următoare:

— la Uzina de sodă Govora 90 mii t sodă calcinată și 40 mii t sodă caustică în anul 1960;

— la Uzina de produse sodice Ocna Mureș 300 mii t carbonat de sodiu brut.

La Uzina de produse sodice Ocna Mureș se va continua automatizarea procesului de producție.

A intrat în funcțiune o nouă instalație de electroliză la Uzinele chimice Turda cu celule de 30 000 A. În curînd va intra în funcțiune secția de electroliză de la Combinatul chimic Borzești cu o capacitate de 30 000 t sodă caustică și care se va dezvolta ulterior. Electroliza va funcționa pe bază de celule cu diafragmă cu 20—25 000 A.

Necesitățile industriei cer ca producția de sodă caustică să crească pînă în anul 1965 la 180 mii t. Această dezvoltare a electrolizei clorurii de sodiu este impusă, pe lîngă necesarul de sodă caustică electrolitică mai ales de necesarul de clor, care dintr-un deșeu supărător în trecut a devenit o materie primă de bază în sinteza maselor plastice, a insecticidelor etc.

Soda caustică se va produce la Ocna Mureș și Govora prin caustificare, la Borzești prin electroliză cu diafragmă și la Turda, Brăila și Tîrnăveni prin electroliză cu mercur.

Pentru asigurarea necesarului de sodă caustică electrolitică se vor folosi celule cu catod de mercur de mare amperaj 30 000—100 000 A.

Pentru sporirea producției de carbid * se va construi la Tîrnăveni un nou cuptor de mare capacitate. Se va urmări în mod special obținerea unui carbid de bună calitate cu o capacitate litrică de acetilenă de 300 l/kg.

Dezvoltarea industriei chimice se va împleti cu creșterea masivă a producției de metale neferoase. Creșterea producției de cupru, plumb și zinc, precum și extracția elementelor rare, permit în același timp o importantă creștere a produselor chimice legate indisolubil de tehnologia chimică de fabricație a metalelor neferoase.

II. ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Utilizarea îngrășămintelor în agricultură s-a dovedit un mijloc eficient și sigur de mărirea producției agricole.

Din calculele întocmite de Ministerul Agriculturii rezultă că prin utilizarea îngrășămintelor minerale se obține un spor de recoltă în valoare de două ori mai mare decît cheltuielile făcute pentru fabricarea, transportul, depozitarea, manipularea și încorporarea lor.

La Congresul al III-lea al P.M.R. s-a arătat că industria de îngrășăminte chimice se va dezvolta astfel încît producția exprimată în substanță activă, să crească de la 53 000 t în anul 1959, la 500 000 t în anul 1965.

În trecut, industria de îngrășăminte chimice era aproape inexistentă și ea se rezuma la două mici instalații de superfosfat, în care muncitorii lucrau în condiții grele.

După anul 1948 s-a trecut la organizarea unei producții de superfosfat în cadrul Fabricii de acid sulfuric de la Valea Călugărească și la fabricarea de îngrășăminte cu azot la Combinatele chimice de la Făgăraș și Orașul Victoria.

Mărirea substanțială a producției de îngrășăminte a fost posibilă prin punerea în funcțiune a Uzinei de superfosfat și acid sulfuric de la Năvodari, care s-a construit cu ajutorul U.R.S.S., prin construirea unei instalații de superfosfat la Valea Călugărească și prin realizarea celor două secții de fabricație de nitrocalcar la Făgăraș și de azotat de amoniu la Orașul Victoria.

Pentru anul 1965 dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice se va face pe linia îngrășămintelor cu azot și a celor cu fosfor. Pentru îngrășămintele cu azot se vor construi și pune în funcțiune patru mari noi uzine: Roznov, Tg. Mureș, Craiova și Victoria. Dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu azot se va face în special pe azotat de amoniu, dar vor fi construite și instalații pentru uree, îngrășămînt concentrat în azot, utilizat și în zootehnie.

Dacă producția de îngrășăminte cu azot prevăzută a se realiza în anul 1965 este de 280 mii t 100% N. capacitatea totală a instalațiilor ce se vor construi pînă în anul 1965 va fi de 540 mii t azot.

Îngrășămintele cu fosfor vor atinge în anul 1965 220 mii t în 100% P_2O_5, ceea ce înseamnă circa 1 2 milioane t îngrășăminte brute.

Dezvoltarea acestei producții se va realiza în trei centre: la Năvodari unde capacitatea actuală se va tripla, la o uzină nouă de acid sulfuric și îngrășăminte fosfatice care va fi amplasată pe Dunăre și pe lîngă o nouă uzină de prelucrare a minereurilor neferoase ce se va construi în regiunea Suceava.

În felul acesta uzinele de îngrășăminte vor fi repartizate, în general, în zonele importante consumatoare, eliminîndu-se mari cheltuieli de transport.

Sortimentele de îngrășăminte, cerute pentru dezvoltarea în continuare a agriculturii cuprind o proporție mare de îngrășăminte complexe, binare (cu N și P) și ternare (cu N, P și K) de concentrație mare și cu o proporție mare de fosfor solubil în apă.

Prin aceasta se urmărește micșorarea cheltuielilor de transport, depozitare și împrăștiere, obținîndu-se o scădere a prețului de cost.

Se dă o atenție deosebită și îngrășămintelor care conțin microelemente ca magneziu, bor, cupru, mangan etc., produse fie ca atare, fie în amestec cu îngrășămintele de bază. Ele au rolul de a corecta lipsa acestor elemente în solul anumitor regiuni.

Realizarea creșterii de la 1 la 10 a producției de îngrășăminte în mai puțin de șase ani, cu o mărire concomitentă a calității și diversității sortimentului, pune, în afara eforturilor de investiții, probleme în diferite domenii de activitate nu numai în sectorul chimiei.

Astfel, asigurarea bazei de materii prime va determina o intensificare a explorării geologice pentru fosfații naturali în țara noastră. De asemenea, trebuie grăbită terminarea prospectării zăcămintelor de săruri K, pentru stabilirea calității și cantității acestora și experimentările pilot de valorificare a lor.

*) Vezi tabela 1.

Institutului de cercetări chimice îi revine sarcina ca în colaborare cu uzinele pentru care se prevăd măriri de capacitate și cu direcțiile productive de resort din M.I.P.C. să studieze și să aplice soluțiile indicate de tehnica nouă, atît pentru îmbunătățirea tehnologiilor introduse (granularea, maturizarea rapidă și amonizarea superfosfatului), experimentarea în piloți a unor noi procedee intensive pentru fabricarea superfosfatului și azotatului de amoniu, verificarea în pilot și introducerea în producție semiindustrială a fabricării amoniacaților de tip azotat-uree pentru amonizarea îngrășămintelor cu fosfor, de tip carboamoniacați, pentru utilizare directă în agricultură.

Institutul de cercetări chimice va trebui să cerceteze metode simplificate de obținerea îngrășămintelor complexe, cerute de agricultură, din materiile prime diferite ce se vor utiliza în viitor. Direcțiile productive interesate din M.I.P.C. vor prevedea construirea de piloți pe lîngă uzinele existente, în care cercetătorii laboratoarelor uzinale, în colaborare cu cei care au studiat procesele în laborator și cu proiectanții să desăvîrșească tehnologiile noi ce trebuie aplicate pentru obținerea atît a acidului fosforic, cît și a tipurilor diferite de amofos și amofosca solicitate de agricultură.

În vederea modernizării aparaturii pentru obținerea îngrășămintelor Institutul de proiectări va elabora, în cadrul comenzilor pentru instalațiile industriale, proiecte de execuție pentru prototipuri de utilaj moderne, ca de exemplu: coloană de reținere pentru SiF_4 din gazele de la fabricarea superfosfatului de tip „jet transfer", scruber Venturi în același scop, malaxoare cu turbină sau cu agitare hidraulică pentru pasta de superfosfat, motoare cu ardere internă pentru prepararea gazului de sinteză a amoniacului din gaz metan etc.

Aceste aparate, a căror experimentare se poate face prin introducerea lor în circuite secundare ale instalațiilor industriale din uzine, se vor experimenta sistematic de cercetătorii din uzine, în colaborare cu Institutul de proiectări pentru obținerea parametrilor necesari proiectării unor aparate industriale de acest tip, cu indici de utilizare superiori.

Ministerul Agriculturii va trebui să organizeze cercetarea sistematică a tipurilor noi de îngrășăminte, din punct de vedere agricol. Experimentarea acestora va trebui să aibă un caracter complex, astfel ca să furnizeze date și pentru proiectarea depozitelor, sistemului de mașini de împrăștiere, a mijloacelor de transport; în această privință trebuie dată încă de pe acum atenție îngrășămintelor lichide, a căror răspîndire nu se poate face cu mijloacele actuale.

Cantitățile mari de îngrășăminte necesare și dinamica investițiilor pun problema alegerii soluțiilor tehnice cele mai economice, prin crearea de procese tehnologice noi sau prin modernizarea utilajelor. Aceasta cere intensificarea muncii de cercetare și concepție creatoare de proiectare, depășind stadiul actual de reproducere a unor proiecte și instalații învechite.

III. ANTIDĂUNĂTORI

Datorită atacului bolilor dăunătorilor și buruienilor asupra culturilor agricole se produc pagube importante apreciate în medie la circa 15—25% din valoarea producției agricole globale.

Astfel, mana viței de vie, rapănul pomilor fructiferi, gărgărița de porumbiște, larvele gîndacului ghebos, gîndacul de Colorado și păduchele de San-José provoacă pagube importante culturilor agricole.

Buruienile scad în general producția agricolă preluînd din sol în medie de două ori mai multă substanță hrănitoare decît plantele cultivate și în același timp blochează spațiul vital al acestora.

Reducerea pierderilor și deci menținerea, și mai ales asigurarea calității și cantității producțiilor, se face prin aplicarea măsurilor specifice și în special a tratamentelor chimice de prevenirea și combaterea bolilor, dăunătorilor și buruienilor. Neaplicarea acestor măsuri duce la pierderea a mari cantități de recolte sau la degradarea lor. Rentabilitatea tratamentelor chimice în agricultură este extrem de ridicată; astfel costul produselor chimice pentru protecția plantelor nu reprezintă decît 5% din valoarea recoltei salvate.

Astfel prin combaterea larvei cărăbușului de Dobrogea în anul 1959 pe o suprafață de 133 ha porumb, la o gospodărie agricolă colectivă din regiunea Constanța, s-a obținut o producție medie de peste 2 500 kg boabe la ha față de circa 1 000 kg la ha cît s-a obținut de pe o suprafață similară netratată chimic.

Experiențele efectuate în țara noastră au arătat că, combaterea larvelor gîndacului ghebos, în culturi de cereale a dus la o producție medie de 2 000 kg/ha spor, față de o producție de 200 kg/ha suprafață netratată chimic.

Prin organizarea de către Ministerul Agriculturii a unei mari acțiuni de combatere a gărgăriței pe o suprafață de 47 mii ha culturi de sfeclă, s-au evitat pierderi considerabile.

În sectorul pomicol și viticol necesitatea aplicării tratamentelor chimice este și mai evidentă.

În domeniul combaterii buruienilor, plivitul chimic aduce economii însemnate agriculturii noastre, nu numai prin costul mai redus al tratamentului față de lucrările manuale dar și prin stimularea producției. Astfel, la culturile de cereale păioase, se realizează prin aplicarea de ierbicide economii mari față de plivitul manual. În culturile de porumb prin aplicarea combinată a prășitului mecanic și folosirea de ierbicide, se realizează o economie însemnată.

Eficiența tratamentelor chimice în protecția plantelor, în afară de rentabilitatea imediată, trebuie să aibă în vedere și urmările ce ar surveni în agricultură, datorită înmulțirii și răspîndirii dăunătorilor și agenților patogeni în cazul neaplicării acestor tratamente.

Pentru a asigura creșterea producției globale agricole cu 70—80% pînă în anul 1965 față de anul 1959 este necesară aplicarea și fabricarea de cantități masive de produse chimice de calitate corespunzătoare. Astfel Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn prevăd sporirea producției și lărgirea sortimentelor de antidăunători pentru a satisface în cea mai mare parte necesitățile agriculturii.

În anul 1965 se vor produce în total cel puțin 26 000 t (substanță activă) antidăunători pentru asigurarea combaterii principalelor boli, dăunători și buruieni din culturile agricole. Din acest total aproape 1/3 reprezintă insecticide, din care 750 t HCH 100% și 2 000 t detoxan (100% izomer pp'), vor asigura combaterea unui mare număr de dăunători în culturile de cereale păioase și porumb, legumicultură și pomicultură. Insecticidele dienice în cantitate de 500 t, datorită bunei stabilități chimice, vor asigura combaterea în special a insectelor de sol (gîndacul ghebos, viermii sîrmă etc.). Pentru combaterea păduchelui de San José se va asigura ulei horticol și aspitox pe bază de dinitro-sec-butilfenol totalizînd aproape 8 000 t.

Fungicidele se vor fabrica în cantitate de 15 000 t din care fungicidele organice reprezintă circa 33%. Astfel, se prevede o producție de 2 400 t carbadin, fungicid ce urmează să înlocuiască treptat o parte din sulfatul de cupru utilizat în viticultură. Pentru tratarea semințelor de cereale contra mălurii se prevăd capacități importante de derivați organo-mercurici și hexaclorbenzen. De asemenea, s-a avut în vedere și necesarul de fungicide exprimat ca pentaclorfenol pentru protecția lemnului.

Din totalul de 1 000 t ierbicide, se prevede fabricarea de 2,4-D și 2 M-4 Cl pentru combaterea buruienilor, în special în culturile de cereale păioase.

Astfel, față de anul 1959, producția de antidăunători crește în anul 1960 cu 23% și în anul 1965 cu 316%.

Sortimentul antidăunătorilor este încă redus față de planul de dezvoltare al producției agricole și ne revine sarcina de a dezvolta în continuare producția de antidăunători, atît sub aspect cantitativ, cît și mai ales din punct de vedere al măririi sortimentului.

Cercetările actuale și cele de viitor trebuie să țină seama de cele mai noi descoperiri ale științei, de realizările tehnice moderne din întreaga lume, de specificitatea unor insecte, paraziți și buruieni care nu pot fi combătute decît cu anumite produse chimice, de necesitatea alternării tratamentelor după natura dăunătorilor și parazitilor care amenință culturile de la un an la altul, considerîndu-se rezistența insectelor prin modificarea sensibilității acestora, sau a buruienilor prin fenomenul de compensare. Dezvoltarea și extinderea cercetărilor în vederea obținerii de noi produse mai selective, avînd o specificitate înaintată și toxicitate redusă față de insectele folositoare și animale cu sînge cald, revine institutelor de cercetări departamentale ale Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei în colaborare cu Academia R.P.R.

Este necesară dezvoltarea cercetărilor cu privire la obținerea unui sortiment mai larg de insecticide dienice cu mare remanență și stabilitate chimică, de compuși organo fosforici și derivați carbamici cu acțiune sistemică redusă și toxicitate scăzută.

În domeniul fungicidelor vor fi adîncite cercetările privind obținerea de produse chimice în vederea înlocuirii sulfatului de cupru pe bază de derivați tiocarbamici și de produse chimice pentru tratarea semințelor, în special, de porumb pe bază de triclormetil-tio-derivați (de ex. permidin).

În ceea ce privește ierbicidele, cercetările trebuie orientate în vederea obținerii de derivați aminotriazinici selectivi pentru culturile de porumb și acizi alifatici halogenați. În vederea obținerii de recolte bogate și abundente, o sarcină importantă ce revine cercetătorilor este obținerea de stimulatori de creștere din grupa gibberelinelor.

Pentru realizarea acestor obiective este necesară, în primul rînd, asigurarea producției de intermediari respectivi, pe baza bogatelor resurse de materii prime, existente în țară.

Academia R.P.R. se va preocupa de intensificarea cercetărilor privind stabilirea relațiilor între structura chimică și activitatea biologică.

De asemenea, în vederea asigurării unui ritm mai accelerat de introducere în producție a noilor produse este necesară crearea unei baze de pilotare interschimbabilă care să permită experimentarea pe scară pilot, cît și obținerea unor cantități de ordinul tonelor în vederea experimentării și avizării produselor noi de către Ministerul Agriculturii.

Experiența ultimilor 20 de ani de aplicare a antidăunătorilor a arătat că succesul eficacității unei substanțe active depinde de felul și calitatea condiționării. În acest sens trebuie acordată o atenție deosebită condiționării antidăunătorilor în vederea obținerii celor mai eficiente forme de aplicare prin introducerea tehnicii noi privind obținerea de pulberi de prăfuit, hidrofobe cu finețe avansată și pulberi dispersibile cu grad avansat de dispersie. Este necesar a se extinde cercetările privind obținerea de emulgatori cu mare activitate superficială, în vederea scăderii prețului de cost al actualelor formule de condiționare, cît și pentru asigurarea necesarului pentru condiționarea noilor antidăunători.

Pentru a asigura utilizarea antidăunătorilor în cele mai bune condiții, este necesar a se întreprinde cercetări pe scară largă privind stabilirea limitelor toxice admisibile pentru om și animale cu sînge cald, preocupare ce revine Ministerului Sănătății în colaborare cu Academia R.P.R.

Aplicarea eficientă a antidăunătorilor depinde de asigurarea compoziției și a aspectului fizic. În acest sens trebuie asigurată introducerea ambalajelor din mase plastice în vederea transportului, depozitării și manipulării în cele mai bune condiții.

IV. PETROCHIMIA

O ramură a industriei chimice, pe a cărei dezvoltare se pune un accent deosebit în perioada 1960—1965, este industria petrochimică.

Folosind ca materie primă metanul, gazele de rafinării, precum și produsele petrolifere, industria petrochimică furnizează o serie întreagă de materii prime și produse intermediare necesare producției de îngrășăminte, mase plastice, cauciuc sintetic, fire și fibre sintetice, detergenți, solvenți etc.

În această calitate de producător de materii prime și produse intermediare, industria petrochimică se orientează după evoluția producției și consumului de produse finite.

În perioada 1955—1959 prin chimizarea metanului și a produselor petrolifere s-au obținut următoarele produse:

A. Pe bază de metan: negru de fum, amoniac, metanol formaldehidă, acid formic, acid cianhidric, acetilenă, acetonă, acetaldehidă, acid acetic și solvenți clorurați.

B. Pe bază de produse petrolifere: benzen, toluen, concentrate xilenice, detergenți, acizi grași și acizi naftenici.

Prin chimizarea metanului și a produselor petrolifere se realizează o valorificare superioară a acestora, față de utilizările actuale.

Valoarea fracției de propan-propilene ce se va utiliza la fabricarea de polietilenă și polipropilenă va crește de circa 20 ori.

Dezvoltarea procedeelor petrochimice face posibilă eliminarea din consumul industrial a unei serii de produse agricole care pot fi predate consumului alimentar. Astfel cantitatea de 20 000 t/an butanol, prevăzută a se fabrica pînă în anul 1965, ar necesita 58 000 t porumb, iar cantitatea de 30 000 t/an detergenți — circa 20 000 t grăsimi naturale.

În anul 1965 se prevede o producție de produse petrochimice pe bază de metan de circa 14 ori mai mare față de anul 1959 și pe bază de produse petrolifere o producție de circa 37 ori mai mare față de anul 1959.

Asigurarea nivelelor de producție prevăzute pentru produsele petrochimice în perioada 1960—1965 se face prin lărgirea bazei de materii prime.

În acest scop se prevăd în cadrul rafinăriilor instalații de absorbție și fracționare a gazelor, care să furnizeze fracțiile de hidrocarburi necesare, instalația de reformare catalitică care să producă pe lîngă benzină cu cifră octanică ridicată și materii prime valoroase pentru industria petrochimică, cum ar fi benzenul, toluenul, xilenii, izopentanul și altele.

Pentru obținerea olefinelor etilenă și propilenă se vor realiza instalații de piroliză a fracției de propan-propilenă, rezultate de la instalația de absorbție fracționare gaze, precum și instalații de separare fină a etilenei și propilenei de înaltă puritate.

În vederea obținerii olefinelor superioare necesare pentru producerea alcoolilor grași și a detergenților se vor realiza instalații de dimerizarea propilenei cu butilenă pentru obținerea de heptenă, precum și de obținerea di-, tri- și tetramerului propilenei.

Pentru hidrocarburile lichide se vor realiza instalații pentru obținerea de ciclohexan care va servi la fabricarea caprolactamei precum și la obținerea acidului adipic necesar industriei de plastifianți.

Hidrocarburile aromatice vor fi valorificate astfel:

a) benzenul la cauciuc sintetic, la fenol prin procedeul de hidroperoxid de cumen, la fabricarea etilbenzenului respectiv a stirenului, la fabricarea insectofungicidelor și a produselor intermediare pentru industria de coloranți și medicamente;

b) xilenii obținuți prin aromatizarea benzinei vor fi separați, valorificîndu-se ortoxilenul la anhidridă ftalică, paraxilenul la dimetiltereftalat, iar metaxilenul va fi izomerizat.

Se prevede, de asemenea, chimizarea hidrocarburilor superioare pentru obținerea de negru de fum de

înaltă abraziune, precum și prin oxidarea parafinelor la acizi grași sintetici.

În anii care urmează se va realiza și o instalație de mare capacitate pentru obținerea alcoolilor superiori prin oxosinteză necesari industriei de plastifianți.

Se vor dezvolta două centre puternice de petrochimie pe linia chimizării produselor petrolifere: Complexul de la Onești și Grupul industrial Ploești, iar pe linia chimizării metanului în afară de Combinatele de îngrășăminte azotoase, existente sau în curs de construcție și în cadrul cărora se vor realiza fabrici noi de metanol, formaldehidă etc., se va construi Combinatul de chimizare a gazului metan de la Craiova și Combinatul de îngrășăminte azotoase Tg. Mureș.

Instalațiile petrochimice ce se vor construi vor fi realizate la un grad înalt de mecanizare și automatizare, după cele mai moderne procedee.

Realizarea programului de dezvoltare a industriei petrochimice pune numeroase probleme tehnice în fața inginerilor și tehnicienilor noștri, precum și în fața industriei de construcții de mașini și aparate de măsură și control, avînd în vedere că fabricațiile petrochimice necesită presiuni foarte înalte de regim și condiții deosebite de aparatură.

V. MASE PLASTICE

Masele plastice au cunoscut pe plan mondial în ultimii 20 ani o asemenea dezvoltare încît pe drept cuvînt se poate afirma că omenirea a intrat în epoca maselor plastice, așa cum, cu mii de ani în urmă au existat epocile de piatră, de bronz etc.

Dacă se socotește la volum și nu la tonaj, se prevede că pînă în anul 1970, producția mondială de mase plastice va depăși producția de oțel, iar pe cap de locuitor se va ajunge la cifra de 20 kg de masă plastică.

Astăzi masele plastice nu mai sînt înlocuitori ci au devenit materiale noi, valoroase, cu domenii de utilizare bine stabilite și cu caracteristici fizico-mecanice superioare, permițînd soluționarea multor probleme tehnice la care vechile materiale nu răspundeau.

În țara noastră, producerea maselor plastice a devenit un obiectiv al industriei chimice deabia în anii puterii populare. Crearea unei industrii de mase plastice proprii, atît pentru acoperirea nevoilor interne cît și pentru export, este justificată de baza de materii prime de care dispunem.

Începînd cu anul 1950, cînd s-au produs cantități de rășini fenol-formaldehidice pentru prafuri de presare, sortimentul și cantitatea de mase plastice au crescut progresiv, luînd din ce în ce mai mult locul altor materiale deficitare și oferind produselor calități superioare și din ce în ce mai economice.

Astfel, s-a început fabricația de clorură de polivinil pentru producerea căreia s-a creat o uzină modernă la U. C. Turda producînd 5 500 t/an.

Se produc rășini ureo-formaldehidice cu variate posibilități de aplicare: în industria lemnului sub formă de clei, ca izolant termic și fonic (ampora) și ca masă de presare pentru bunurile de larg consum (aminoplaste).

Poliacetatul de vinil cu aplicare în construcții ca masă de spaclu de calitate superioară și ca adeziv pentru diferite materiale din mase plastice. O instalație modernă a intrat în funcțiune în luna iunie la U. C. Rișnov.

În acest an s-a început fabricația de polimetacrilat de metil la Uzinele „N. Teclu" etc.

Proiectul planului economic de dezvoltare al țării prevede o creștere a producției de mase plastice, astfel ca în anul 1965 industria chimică să producă cel puțin 95 000 t de mase plastice. Cifrele de mai jos dovedesc importanta creștere ce va cunoaște această nouă industrie în țara noastră în decurs de numai șase ani.

PRODUCȚIA DE MASE PLASTICE

Unități de măsură	Realizări		Plan	
	1950	1955	1959	1965
Tone	359	1 057	6 565	95 000
Indice de creștere	1	3	18	267

Principalele sortimente prevăzute în proiectul planului de dezvoltare sînt următoarele: clorura de polivinil, poliolefinele (polietilena și polipropilena), polistiren, rășini melamino-ureo-formaldehidice, rășini poliesterice, rășini fenol-formaldehidice, poliuretani, polimetacrilat de metil etc.

Producția de mase plastice va fi realizată pe baza celor mai moderne tehnologii, în instalații de mare productivitate, prevăzute în cea mai mare parte cu procese continue și operații automatizate.

Astfel în cadrul Combinatului chimic Borzești se vor produce 36 000 t/an clorură de polivinil folosind ca materie primă acetilena obținută prin cracarea în arc electric a metanului.

În cadrul Combinatului chimic Craiova se vor produce importante cantități de acid acetic, folosind acetilena obținută prin oxidarea parțială a metanului și poliacetatul de vinil realizat în același combinat.

Tehnologia de obținere a acetatului de vinil în reactoare cu strat fluidizat de catalizator este unul dintre cele mai moderne procedee cunoscute.

Gama maselor plastice va fi lărgită prin construirea unei instalații de polistiren antișoc, de uz general și de spumă rigidă din polistiren pentru izolații. Se va merge pe linia valorificării complete și a subproduselor, ca de exemplu: divinilbenzen și a obținerii diferiților copolimeri.

Este în curs de proiectare o instalație de melamină din uree, care va trebui să furnizeze materia primă pentru rășinile melaminice necesare atît industriei lemnului și mobilei, cît și construcțiilor și industriei electrotehnice.

Un material de construcție deosebit de valoros îl vor constitui rășinile poliesterice care vor fi prelucrate sub diferite forme (tablă ondulată, plăci, țevi, conducte cu inserții de fibre de sticlă); realizarea unor asemenea instalații este prevăzută în anii care urmează.

Fabricarea poliuretanilor, atît sub formă de spumă moale cît și ca material izolat rigid, figurează, de asemenea, în planul de dezvoltare a industriei noastre de mase plastice.

Masele plastice își găsesc o largă aplicare în industria constructoare de mașini, în industria electrotehnică, electronică, construcții civile și industriale, ambalaje, industria poligrafică, bunuri de larg consum etc., atît ca material structural cît și ca material de finisare și izolare.

Prelucrarea maselor plastice se face prin diferite metode, după natura lor: presare, extrudere, injectare, calandrare, suflare, ambutisare mecanică sau cu vacuum și altele.

În ultimul timp se observă o tendință marcată spre trecerea de la extruderele normale izoterme la cele adiabatice de prelucrare a maselor plastice în special la metoda prin injecție.

Industriei de construcții de mașini din țara noastră îi revine sarcina de a pune la punct unele utilaje moderne de prelucrare, ca mașini de extrudere și injecție care sînt necesare în număr foarte mare și au o viață relativ scurtă, datorită uzurii materiale și morale.

Pentru obținerea unor produse din mase plastice cu un preț scăzut, se impune o repartiție rațională a prelucrării pentru a realiza linii de înaltă productivitate, bazate pe o automatizare avansată și pe utilaj corespunzător tehnicii celei mai înaintate.

Astfel, articolele tehnice, laminatele, țevile, reperele pentru construcții și ambalajele prezentînd probleme multiple de la caz la caz, strîns legate de

proprietățile fizico-mecanice și de caracteristicile de prelucrare ale maselor plastice, vor fi produse de industria chimică în uzine profilate pe una sau două tipuri de mase plastice și specializate pe anumite moduri de prelucrare.

VI. CAUCIUC SINTETIC

Cauciucul este un produs indispensabil civilizației moderne și putem spune că nu există nici o ramură industrială care să nu-l consume sub o formă oarecare. Cel mai mare consumator de cauciuc este industria mijloacelor de transport, care primește 70% din cantitatea dată spre utilizare. Cantități importante de cauciuc se consumă, de asemenea, în industria producătoare de articole tehnice, în industria electrotehnică, în industria bunurilor de larg consum etc.

Deși cauciucul natural este un obiect de consum încă din secolul trecut, el a căpătat o deosebită importanță numai după dezvoltarea industriei de automobile și a industriei articolelor tehnice de cauciuc. Pînă în anul 1932 consumul mondial de cauciuc era acoperit numai de cauciucul natural; în acest an, U.R.S.S. a început să fabrice cauciuc sintetic. Ulterior, în preajma celui de al doilea război mondial, a început să fabrice cauciuc sintetic și Germania, S.U.A. și Canada.

Cercetările și experiențele în domeniul cauciucului sintetic au dus la realizarea unor tipuri de cauciuc sintetic cu proprietăți fizice și chimice asemănătoare, iar în ultima vreme chiar superioare cauciucului natural. Aceste rezultate, cît și faptul că consumul de cauciuc a fost în continuă creștere și nu a mai putut fi acoperit de cauciucul natural, a dus la organizarea și dezvoltarea unei industrii puternice pentru fabricarea cauciucului sintetic.

În perioada anilor 1948—1959, în R.P.R. întregul necesar de cauciuc, atît natural cît și sintetic, pentru nevoile industriei de anvelope, articole tehnice și bunuri de larg consum a fost acoperit din import.

Conform Hotărîrilor Congresului al III-lea al P.M.R., producția de cauciuc sintetic ce se va realiza în anul 1965 va fi de 50 000 t. Prin această producție se va asigura necesarul intern de cauciuc sintetic și se vor crea disponibilități pentru export.

În acești șase ani se pune în funcțiune Combinatul de cauciuc sintetic Onești cu o capacitate de 50 000 t cauciuc de tipul butadien-metilstirenic (alături de producția de cauciuc, va rezulta și o producție de fenol și acetonă, ambele importante atît pentru nevoile interne cît și pentru export).

Pentru a elimina în viitor și importul de cauciuc natural, în acești șase ani se începe construcția unei alte uzine de cauciuc poliizoprenic, cauciuc care înlocuiește integral cauciucul natural.

Cu ajutorul tehnic primit din U.R.S.S. se va produce pentru prima dată cauciucul butadien-metilstirenic, care este un cauciuc de tip universal. Procedeul preconizat este modern și folosește pentru obținerea celor doi monomeri, a butadienei și a alfametilstirenului, materie primă petroliferă.

Cauciucul poliizoprenic este considerat, datorită proprietăților lui, ca un înlocuitor perfect al cauciucului natural, avînd chiar unele proprietăți mai bune decît acesta.

În privința obținerii izoprenului necesar fabricării cauciucului poliizoprenic vor trebui terminate studiile pentru a alege calea cea mai economică pentru țara noastră: dehidrogenarea izopentanului, respectiv a izopentenelor sau din izobutilenă și formaldehidă, sau din acetilenă și acetonă.

Butilcauciucul prezintă o impermeabilitate mărită la gaze, ceea ce îl face utilizabil la confecționarea unor obiecte care cer această specificitate. Cauciucul butil se obține prin polimerizarea izobutilenei cu 2—3% izopren. Acest sort de cauciuc va fi folosit pe scară din ce în ce mai largă la fabricarea anvelopelor.

O atenție deosebită trebuie acordată cauciucului polibutadienic ca și pentru elastromerul 2,3 (obținut din etilenă și propilenă).

Realizarea instalațiilor care să producă sorturile de cauciuc enumerate cere un efort mare, atît pe linie de investiții cît și pentru asigurarea documentațiilor tehnice necesare rezolvării tuturor problemelor legate de asigurarea întregului sortiment de materiale auxiliare pentru sinteza și prelucrarea cauciucului.

VII. FIRE ȘI FIBRE CHIMICE

În industria fibrelor chimice se cuprind fibrele artificiale și cele sintetice. Fabricarea firelor artificiale (mătase-viscoză) este practicată în țara noastră și a fost realizată în unitățile „Viscofil" și Filatura Lupeni. Industria de fibre celulozice (celofibră) urmează a se realiza în anii următori. Industria fibrelor sintetice este una dintre cele mai noi ramuri ale industriei chimice și deschide noi drumuri în dezvoltarea industriei textile. Fibrele sintetice care înlocuiesc mătasea, lîna și bumbacul, se afirmă din ce în ce mai mult în producția de textile.

Producția de fire și fibre sintetice este caracterizată printr-un larg sortiment care acoperă, prin caracteristicile lor, domenii foarte variate de utilizare. Unele din aceste tipuri de fibre și fire sintetice putînd fi obținute printr-o tehnologie avantajoasă din punct de vedere tehnico-economic și prezentînd caracteristici superioare, au căpătat o dezvoltare deosebită. Dintre acestea menționăm: firele și fibrele poliamidice, polinitrilacrilice, poliesterice, polipropilenice și polivinilalcoolice.

Ținîndu-se seama de necesarul intern, de baza de materii prime de care se dispune, de posibilitățile de export, se prevede ca industria de fire și fibre chimice să capete în anii următori o mare dezvoltare. Se vor produce principalele tipuri de fire și fibre ce se fabrică actualmente pe plan mondial.

Dezvoltarea industriei de fire și fibre chimice va permite ca în anul 1965 să se producă peste 45 000 t fată de aproape 3 500 t cît s-au produs în anul 1959.

În această perioadă se va construi și pune în funcțiune o mare unitate de celofibră care va utiliza celuloza din stuf fabricată la Brăila.

Producția de fire și fibre sintetice se va dezvolta la Săvinești, unde în anul 1965 se vor produce 13 000 t fire, fibre și cord de relon și fibre rolan.

Dezvoltarea industriei de fire și fibre sintetice este indicată în tabela 2.

Materiile prime pentru industria de fibre sintetice vor fi asigurate prin chimizarea petrolului (fenol, ciclohexan, *p*-xilen etc.) a metanului (acetilenă, metanol etc.), iar fibrele și firele artificiale de sectorul

Tabela 2

Dezvoltarea de fire și fibre sintetice	1959	1960	1965
Fire și fibre sintetice în mii tone	0,285	1,5	13
din care:			
a) fibre sintetice	0,217	1	11
— fibre relon	0,217	0,8	1
— fibre rolan	—	0,2	10
b) fire sintetice	0,068	0,5	2
din care:			
— fire relon	0,068	0,5	1,6
— fire cord relon	—	—	0,4
Fire și fibre artificiale	3,066	3,1	33,8
din care:			
a) celofibră (bumbac + lînă)	0,366	0,4	30
b) mătase viscoză	2,7	2,7	3,8

de celuloză (celuloză din stuf, răşinoase şi foioase) şi de industria chimică anorganică.

Construirea unităţilor noi se face la un nivel tehnic superior, prevăzîndu-se :

— automatizarea operaţiilor de sinteză ;

— folosirea aparaturii electronice de măsură şi reglare la secţiile de sinteză monomer, la polimerizare, cît şi în filaturile de fire şi fibre.

Crearea, respectiv dezvoltările industriei de fibre chimice în R.P.R., pune probleme serioase şi în faţa inginerilor şi tehnicienilor nu numai în ce priveşte exploatarea instalaţiilor construite sau celor ce vor fi construite, dar mai ales în faţa cercetătorilor. Va trebui să rezolvăm cele mai adecvate amestecuri de celuloză pentru obţinerea unei celofibre de bună calitate, folosind în cea mai mare măsură celuloza provenită din stuf.

În domeniul firelor şi fibrelor sintetice va trebui rezolvată aplicarea celor mai noi şi economice tehnologii ca : folosirea ciclohexanului ca materie primă pentru caprolactamă, folosirea propilenei ca punct de pornire pentru obţinerea fibrelor poliacrilonitrilice, valorificarea superioară a acetilenei la fibre polivinil-alcoolice, posedînd însuşiri apropiate de cele ale bumbacului. Întrucît poliolefinele vor lua o dezvoltare însemnată în ţara noastră, obţinerea de fibre polipropilenice va fi de mare importanţă, ţinînd seama că acesta va trebui să fie o fibră foarte ieftină.

Dezvoltarea importantă a industriei de fire şi fibre chimice în R.P.R., în anii care urmează, va permite eliminarea importului şi punerea la dispoziţia industriei textile a unui sortiment variat de materii prime, care vor asigura realizarea amestecurilor celor mai adecvate în funcţie de întrebuinţarea produsului textil.

* * *

În lucrările Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn cu privire la dezvoltarea economiei socialiste în planul de şase ani şi liniile directoare ale programului de dezvoltare a economiei naţionale în perspectivă, un loc de frunte l-a găsit şi problema dezvoltării în această perioadă a industriei chimice.

În raportul prezentat Congresului, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej a scos în evidenţă importanţa deosebită pe care o va avea în viitorii ani industria chimică pentru întreaga economie socialistă :

„Industria chimică are un rol deosebit în asigurarea economiei naţionale cu materii prime şi materiale de mare importanţă pentru îmbunătăţirea calităţii, lărgirea sortimentelor şi ieftinirea produselor industriale şi de bunuri de consum. Noile produse sintetice realizate de chimia modernă devin din ce în ce mai mult elementele progresului şi în viaţa de fiecare zi. Creşterea rolului chimiei în economie se va reflecta în sporirea ponderii industriei chimice în totalul producţiei industriale de la peste 7 la sută, în 1959, la peste 16 la sută în 1965".

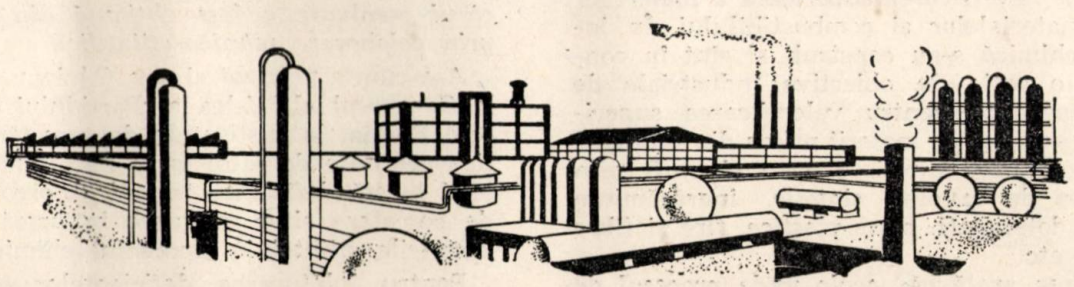
În aceste puţine cuvinte, chimiştii ţării noastre vor găsi esenţa întregii lor activităţi viitoare fiindcă ele sintetizează marile posibilităţi pe care le are industria chimică de a crea materiile sintetice necesare întregii dezvoltări economice a ţării.

La lucrările Congresului au participat ca delegaţi şi numeroşi lucrători din industria chimică. De la marea tribună a Congresului, lucrătorii fruntaşi din industria chimică au exprimat hotărîrea tuturor muncitorilor, inginerilor, tehnicienilor şi funcţionarilor din industria chimică de a realiza şi depăşi sarcinile care au fost stabilite prin Directivele Congresului.

Rezultatele obţinute în primele şase luni ale anului 1960, cînd producţia globală a fost depăşită cu 2,6% pe ansamblul industriei chimice, realizîndu-se depăşiri importante şi la produsele de bază ale industriei chimice, arată că există o legătură strînsă între angajamentele luate de către lucrătorii chimişti şi realizările lor practice.

Pornind cu tot avîntul la construcţia marilor uzine chimice prevăzute în Directivele Congresului, la sfîrşitul planului de şase ani industria chimică din ţara noastră va atinge nivelul socotit pe cap de locuitor a celor mai dezvoltate ţări industriale.

Alături de creşterile masive care vor fi înregistrate în celelalte ramuri industriale şi agricultură, aceasta constituie o măreaţă victorie a clasei noastre muncitoare, a partidului ei de avangardă marxist-leninist, care conduce cu fermitate şi siguranţă poporul nostru spre culmile înalte ale construcţiei socialismului, spre zările luminoase ale comunismului.



RIDICAREA NIVELULUI TEHNIC AL PRODUCȚIEI

Hotărîrea Comitetului Central al P.M.R. și al Consiliului de Miniștri al R.P.R. cu privire la ridicarea nivelului tehnic al producției este un document de mare importanță practică pentru perspectivele de dezvoltare ale economiei naționale, pentru realizarea acestei sarcini de bază pusă de cel de-al III-lea Congres al Partidului. Analiza concretă a succeselor obținute, stabilirea precisă a rădăcinii deficiențelor și măsurile importante ce s-au stabilit în această Hotărîre au entuziasmat prin caracterul lor mobilizator, profund științific, pe toți muncitorii, tehnicienii, inginerii și oamenii de știință din țara noastră.

După cum se arată în Hotărîre s-au înregistrat succese însemnate în industrializarea socialistă a țării. Au fost construite pe baza unei tehnici avansate obiective industriale importante pentru economia națională ca : Combinatele chimice de la Govora și Năvodari, Fabrica de fire și fibre sintetice de la Săvinești și încă multe altele. Numai în anii 1956—1959 au fost construite un număr de 101 întreprinderi noi, 93 de secții noi, iar 294 de întreprinderi au fost reutilate și dezvoltate. Aceste întreprinderi au fost înzestrate cu mașini, agregate și instalații la nivel tehnic ridicat, contribuind în mare măsură la creșterea de peste 3 ori a producției industriale și la dublarea productivității muncii în perioada 1950—1959.

Creșterea nivelului tehnic al producției s-a obținut și prin introducerea sau extinderea unor noi procedee tehnologice avansate care au dus la creșterea productivității muncii, îmbunătățirea calității producției și la economii materiale si bănești. Introducerea tehnicii noi în ramurile economiei naționale au dus, de asemenea, la valorificarea superioară a materiilor prime, materialelor și combustibilului. În industria chimică s-au construit și sînt în construcție o serie de obiective industriale de mare capacitate pentru valorificarea superioară a resurselor de materii prime din țară (gaz metan, produse petroliere, sare si stuf) prin fabricarea de cauciuc sintetic, îngrășăminte chimice, detergenți, mase plastice, fire și fibre sintetice etc.

Hotărîrea arată că *„acolo unde procesul de producție se bazează pe realizările actuale ale științei și tehnicii, nivelul productivității muncii este superior, iar prețul de cost pe unitate de produs este mult mai redus față de locurile de producție unde tehnica nouă nu a fost încă introdusă"*.

Aceste succese se datoresc muncii entuziaste a maselor de muncitori, tehnicieni și ingineri pe linia hotărîrilor Partidului Muncitoresc Romîn și a Guvernului Republicii Populare Romîne cu privire la industrializarea socialistă a țării.

În Hotărîre se arată că față de posibilitățile create au existat uneori și lipsuri. În construcția de utilaje, insuficienta cunoaștere a tehnicii moderne de proiectanți și insuficienta pregătire tehnologică a fabricației a făcut ca în unele cazuri să se fabrice produse de calitate inferioară.

În industria chimică au existat lipsuri la construirea și punerea în funcțiune a noilor instalații industriale datorită neomologării proceselor tehnologice și neexperimentării prealabile a utilajelor de bază. Astfel se arată în Hotărîre : *„Defecțiunile instalației pentru decuprarea cenușilor de pirită de la Uzinele „P. Poni"-Valea Călugărească se datoresc faptului că aceasta a fost proiectată și executată înainte ca procesul tehnologic să fie omologat"*.

Hotărîrea subliniază în mod deosebit importanța acordată de Partid și Guvern activității de cercetare tehnico-științifice din întreprinderi și din institutele de cercetări si proiectări. Cu toate realizările obținute rezultatele totusi sînt insuficiente. Cercetările nu sînt legate de nevoile reale ale producției, un număr redus de lucrări se aplică în practică și se pierde un timp prețios prin studierea unor probleme rezolvate și aplicate în străinătate. În Hotărîre se arată că : *„Astfel de cazuri au fost cercetările efectuate la Institutul de cercetări chimice și Institutul de cercetări miniere pentru prăjirea în pat fluidizat a piritelor sărace — a cărui rezolvare a fost obținută din U.R.S.S., prin colaborare tehnico-științifică"*.

Asa cum a precizat si tov. Chivu Stoica la Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn, la Institutele de cercetări stiintifice pendinte de Ministerul Petrolului și Chimiei există deficiente în cadrul preocupărilor de cercetare si o rămînere în urmă față de cuceririle științei în domeniul chimiei.

Pentru înlăturarea deficientelor semnalate Hotărîrea stabileste ca cercetările științifice să rezolve problemele prevăzute în planul de stat, să lichideze paralelismele inutile în cercetări, să pornească de la rezultatele atinse în alte țări și să folosească în largă măsură colaborarea tehnico-științifică cu țările prietene.

Realizarea sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R. pentru dezvoltarea economiei naţionale în perioada 1960—1965 necesită intensificarea introducerii tehnicii noi. În acest scop a luat fiinţă Comitetul de Stat pentru tehnica nouă de pe lîngă Consiliul de Miniştri al R. P. Romîne, organ superior de stat pentru îndrumarea, coordonarea şi controlul activităţii legate de introducerea şi extinderea tehnicii noi şi pentru asigurarea îndeplinirii Directivelor şi Hotărîrilor Partidului Muncitoresc Romîn şi ale Guvernului Republicii Populare Romîne în acest domeniu.

În cadrul Hotărîrii se iau măsuri precise pentru a se asigura justa alegere a tipurilor de produse care urmează a fi fabricate şi a celor care vor fi importate. Se cer studii tehnico-economice detaliate, se indică căile de avizare şi modul lor de întocmire. Pentru ridicarea indicilor produselor aflate în fabricaţie curentă, pe bază de studii analitice se indică un program vast de modernizare în etape.

Prevederi importante asigură respectarea disciplinei tehnologice şi îmbunătăţirea calităţii produselor. Se cere documentaţie completă şi avizată pentru unicatele importante şi pentru produsele de serie. Se stabileşte răspunderea cercetătorului şi proiectantului la nivelul realizării caracteristicilor tehnologice stabilite în documentaţia de proiectare. În industria constructoare de maşini se prevede organizarea atelierelor de prototipuri şi a laboratoarelor uzinale de cercetare şi experimentare. În aceste unităţi se vor executa invenţiile şi inovaţiile importante.

Pentru a se asigura un nivel tehnic ridicat în uzinele constructoare de maşini se întăresc serviciile constructorului şef, tehnologului şef şi ale unităţilor de proiectare pe principiul uzinei coordonatoare.

Pe linia proiectării Direcţia Generală pentru energie, metrologie, standarde si inventii coordonează elaborarea de proiecte tip pe elemente de maşini. Ministerul Industriei Grele răspunde de întocmirea proiectelor de execuţie de utilaje pe bază de teme precise elaborate de beneficiar. Numai în cazuri excepţionale, cum ar fi utilajele specifice industriei chimice cu caracter de unicat, se pot elabora proiectele de execuţie de utilaje de către institutele ministerelor beneficiare.

La fabricile noi, în cadrul temei de proiectare se cere adîncirea studiilor tehnico-economice si în devizul proiectului se prevăd cheltuielile de documentare, experimentare şi fonduri pentru perioada de rodaj. Ca o măsură eficientă pentru eliminarea dificultăţilor de punere în funcţiune a noilor unităţi se preconizează ca montajul utilajelor să se execute de întreprinderile furnizoare de utilaj, iar principalele cadre ale uzinelor noi să ia parte efectivă la lucrările de montaj.

Pentru realizarea unor maşini, utilaje şi instalaţii tehnologice complexe, cu un nivel tehnic cît mai ridicat, se prevede cooperarea întreprinderilor de către uzina coordonatoare, care răspunde de termen, de nivel tehnic şi de calitate. Un rol hotărîtor îi revine consiliului coordonator din cadrul uzinei coordonatoare.

Hotărîrea prevede măsuri pentru extinderea mecanizării lucrărilor grele şi cu volum mare de muncă şi automatizării proceselor de producţie cu caracter de masă şi ciclu continuu.

Rezultă din Hotărîre că omologarea proceselor tehnologice se face de consiliile tehnice din ministere care vor urmări aplicarea cercetărilor în producţie. Aprecierea rezultatelor activităţii de cercetare se va face potrivit realizării planului de cercetare şi gradului de aplicare în producţie a lucrărilor terminate.

În Hotărîre se prevăd măsuri organizatorice pentru îmbunătăţirea documentaţiei tehnice în cadrul ministerelor, instituţiilor şi întreprinderilor punîndu-se un accent deosebit pe modul de folosire a documentaţiei tehnice şi pe documentaţia completă pe probleme.

Întărirea calitativă a direcţiilor tehnice din ministere, a serviciilor tehnice şi a conducerii institutelor de cercetări ştiinţifice dă posibilitatea stimulării competente a introducerii tehnicii noi în producţie.

Introducerea tehnicii noi fiind o sarcină a tuturor oamenilor muncii, organele şi organizaţiile de partid sînt chemate să conducă lupta pentru introducerea tehnicii noi în producţie, eliminînd atitudinile birocrate şi exercitînd un control calificat asupra modului cum se realizează sarcinile din Hotărîre.

Conduse şi îndrumate de Partid, sindicatele şi organizatiile U.T.M. au un rol important pentru sprijinirea iniţiativei creatoare a maselor în lupta pentru introducerea tehnicii noi. Întrecerea socialistă trebuie să devină un factor important în lupta pentru introducerea progresului tehnic, pentru stimularea oamenilor muncii la ridicarea nivelului tehnic al producţiei.

În încheiere Hotărîrea Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn si a Consiliului de Ministri al R.P.R. arată că: *„În centrul preocupărilor organelor şi a organizaţiilor de partid, a organizaţiilor de masă şi a tuturor cadrelor din economie trebuie să stea introducerea tehnicii noi ca un mijloc principal de creştere a productivităţii muncii, de reducere a consumurilor specifice de materii prime, materiale şi combustibil, creşterea calităţii producţiei şi scăderea preţului de cost în vederea dezvoltării mai departe a economiei naţionale şi creşterea nivelului de trai al oamenilor muncii din ţara noastră“.*

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CAUCIUCULUI SINTETIC

Ing. A. Moldoveanu şi ing. I. Butaciu

În cadrul măsurilor elaborate de Partidul Muncitoresc Romîn, pentru dezvoltarea industriei chimice în ţara noastră în perioada 1960—1965, o deosebită atenţie se acordă industriei produşilor sintetici macromoleculari, între care un rol de seamă îl deţine cauciucul sintetic. Pentru dezvoltarea industriei de cauciuc sintetic şi a altor produse de sinteză, se prevede : „În afara marelui complex petrochimic de la Borzeşti care va intra treptat în funcţiune cu începere din anul acesta, şi pe lîngă lărgirea capacităţilor de producţie în întreprinderile existente, punerea în funcţiune a unui nou complex petrochimic la Ploeşti, şi începerea construcţiei unei noi fabrici de cauciuc sintetic, înlocuitor al cauciucului natural".

Deşi în ţara noastră există însemnate resurse de materii prime pentru obţinerea produşilor sintetici macromoleculari — gazele petrolifere — totuşi aportul lor în creşterea venitului naţional era pînă acum minim, arzîndu-se sub formă de combustibil sau carburanţi, sau irosindu-se în atmosferă.

Prin prelucrarea acestor gaze de sondă sau de cracare în industria cauciucului sintetic, care este în curs de creare, se va obţine producerea unuia dintre materialele foarte necesare în tehnica modernă, realizîndu-se totodată o valorificare a gazelor petrolifere de 20—30 ori mai mare faţă de cea obţinută pînă acum.

Pe baza hotărîrilor Congresului al II-lea al P.M.R. s-a început, cu sprijinul frăţesc al Uniunii Sovietice, la sfîrşitul anului 1957 — începutul anului 1958, la Borzeşti, construcţia primului Combinat de cauciuc sintetic şi produse petrochimice, care va produce anual 50 000 t de cauciuc sintetic, 18 000 t fenol şi 11 000 t acetonă. Cauciucul sintetic care se va obţine aici va fi un produs al copolimerizării butadienei şi a α-metilstirenului luate în raport de 70 părţi primul şi 30 părţi al doilea, ambii fabricîndu-se în cadrul aceluiaşi combinat. Ca materii prime, se vor folosi butanul şi fracţia butan-butilenă, fracţia propan-propilenă şi benzen, toate furnizate de rafinării şi, îndeosebi, de rafinăria vecină din Borzeşti. Prin alegerea butanului şi a fracţiei butan-butilenă ca materie primă pentru obţinerea butadienei, principalul monomer pentru cauciucul sintetic, se realizează calea cea mai directă şi mai ieftină de producere a acesteia, în comparaţie cu alte procedee care au ca materie primă alcoolul etilic sintetic sau acetilena din carbură de calciu. După calcule estimative, investiţia specifică pentru butadiena din *n*- butan reprezintă 45% faţă de investiţia specifică pentru butadiena din acetilenă obţinută din carbură de calciu şi 64% faţă de investiţia specifică pentru butadiena din alcool sintetic. De asemenea, preţul de cost al butadienei din *n*- butan reprezintă circa 60% din preţul de cost al butadienei din carbură de calciu şi circa 75% din preţul de cost al butadienei din alcool sintetic.

Dacă avem în vedere că, în Combinatul de la Borzeşti se va lucra şi cu o cantitate apreciabilă de butilene conţinute în fracţia butan-butilenă, rezultă că datele de mai sus apar şi mai favorabile pentru investiţia care se realizează în ţara noastră.

În fabricaţia butadienei, *n*- butanul este supus dehidrogenării catalitice în reactoare adiabatice, în pat fluid, după care gazele rezultate sînt separate prin distilări fracţionate, obţinîndu-se fracţia C_4, care la rîndul ei, prin distilare extractivă cu acetonă este separată în butan şi *n*- butilene. Butilenele sînt supuse unei dehidrogenări catalitice în reactoare adiabatice cu pat fix, iar butanul reia ciclul iniţial.

Prin separarea produşilor de reacţie ai celei de-a doua dehidrogenări, se izolează fracţia C_4, care conţine amestecul de butilene şi butadienă, iar aceasta din urmă este apoi separată din amestec prin chemosorbţie, folosindu-se drept chemosorbant soluţia amoniacală de acetat de cupru. După rectificare, se obţine o butadienă cu puritatea necesară pentru polimerizare, şi anume 98%.

Metilstirenul se produce de asemenea pe calea cea mai directă, şi deci mai ieftină, prin dehidrogenarea în reactoare adiabatice a izopropilbenzenului (cumen), care, la rîndul său, se obţine prin alchilarea benzenului cu propilenă, în prezenţa catalizatorului clorură de aluminiu.

Copolimerizarea butadienei şi a α-metilstirenului se efectuează în emulsie, la +5°C, folosindu-se drept iniţiator al reacţiei un peroxid, şi anume hidroperoxidul de cumen. Reacţia se desfăşoară în lanţ, cu ajutorul radicalilor liberi, a căror formare şi menţinere în timpul reacţiei este generată şi întreţinută de sistemul redox constituit din iniţiator, reducător şi activator. Pentru a se realiza o structură mai omogenă a macromoleculelor, ceea ce influenţează puternic calitatea cauciucului obţinut, reacţia se conduce „la rece",

la temperatura arătată mai sus, spre deosebire de procedeul „la cald" — la +50°C — cum se lucra într-o serie de uzine din străinătate pînă în ultimii ani şi se mai foloseşte şi acum, care cedează însă din ce în ce mai mult locul procedeului „la rece", din cauza calităţii superioare a produsului obţinut prin acest din urmă procedeu. Reacţia se conduce pînă la conversia de 60%, constatîndu-se că la conversii superioare apar structuri ramificate care înrăutăţesc calitatea cauciucului. Monomerii nereacţionaţi sînt recuperaţi în instalaţia de degazare a latexului format, după purificare fiind din nou folosiţi în reacţie. Latexul este apoi supus coagulării şi separării, se îndepărtează apa din particulele de cauciuc, obţinîndu-se produsul finit cu o umiditate de 0,5%.

O orientare importantă în producţia cauciucurilor butadien-stirenice şi butadien-metilstirenice o constituie realizarea unui sortiment, care — în prelucrare — să nu mai necesite plastifierea termo-oxidativă, aşa cum cer cauciucurile obţinute pînă acum, denumite dure şi care au un indice de deformaţie plastică — Defo — de circa 3 000. Se urmăreşte realizarea, din fabricaţia cauciucului sintetic a unui produs cu un indice de deformaţie de circa 600—800, denumit curent cauciuc moale. Acest sortiment de cauciuc moale prezintă avantaje însemnate faţă de cauciucul dur, fabricat de curînd în cele mai multe uzine, sub raportul calităţii produsului final ce se realizează în prelucrare, avînd o structură mai omogenă faţă de structura obţinută la cauciucul dur după destrucţia la care este supus în operaţia de plastifiere termică.

Totodată, se realizează o însemnată economie în investiţiile necesare pentru noile uzine de prelucrare, eliminarea instalaţiei de plastifiere termică şi o reducere a cheltuielilor de fabricaţie, deci o micşorare a preţului de cost al produsului finit.

Cauciucul moale se poate obţine, la gradul de plastifiere necesar, prin mai multe căi, dintre care cea mai raţională din punct de vedere tehnic şi economic o constituie reglarea procesului de polimerizare. Introducînd în reacţia de polimerizare, în anumite cantităţi, substanţe care îndeplinesc funcţia de întrerupere a creşterii lanţului molecular si totodată de reîncepere a unui nou lanţ, funcţie de transfer de catenă, în limitele dorite, se obţine un latex cu particule de cauciuc a căror greutate moleculară medie corespunde cauciucului a cărui fabricaţie s-a urmărit.

Folosirea acestor substanţe-regulatori ai procesului de polimerizare, odată cu cunoaşterea mai profundă a mecanismului reacţiilor de polimerizare în lanţ, a permis realizarea unor sorturi de cauciuc cu calităţi determinate, stabilite anterior.

Un factor care contribuie, de asemenea, la realizarea cauciucului moale este adăugarea de ulei mineral în latex, înainte de coagularea acestuia, obţinîndu-se un sortiment de cauciuc sintetic cu ulei, cu bune calităţi în prelucrare, fără scăderea indicilor chimici şi fizico-mecanici ai produsului finit şi la un preţ de cost mai scăzut faţă de cel al cauciucului fără ulei.

În vederea îmbunătăţirii în continuare a calităţii cauciucului sintetic, se studiază intens noi sisteme redox, mai active, noi emulgatori, coagulanţi, antioxidanţi, a căror eficienţă să facă din cauciucul butadien-stiren sau butadien-metilstiren un produs cît mai apropiat de cauciucul natural, cu unele proprietăţi chiar superioare acestuia.

Combinatul de cauciuc Borzeşti va produce cauciuc divinilmetilstirenic moale, care este similar cauciucului divinil stirenic de tip moale, în prezent cel mai răspîndit tip de cauciuc sintetic.

După cum se ştie, acest tip de cauciuc este inferior cauciucului natural şi din această cauză, în industria anvelopelor, cît şi în alte ramuri, el se utilizează în amestec cu cauciucul natural.

În acelaşi timp, pentru anumite scopuri, este nevoie de un cauciuc sintetic care să aibă anumite proprietăţi speciale.

Ţinînd seama de aceste cerinţe, cum şi de ultimele realizări ale tehnicii, în scopul asigurării unei dezvoltări armonioase a industriei noastre de cauciuc pe baza materiilor prime de care dispunem, se consideră indicată producerea în ţara noastră a încă două tipuri de cauciuc : cauciucul izoprenic, foarte apropiat din punct de vedere calitativ de cauciucul natural şi cauciucul butilic, un cauciuc cu proprietăţi speciale.

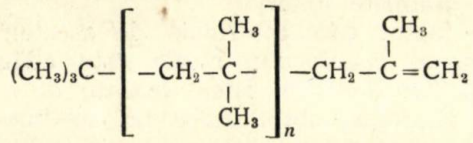
În cele ce urmează, vom face o scurtă prezentare a acestor noi tipuri de cauciuc.

Cauciucul butilic

Deşi dezvoltarea industrială a cauciucului butilic este de dată relativ recentă, el ocupă în prezent al treilea loc între cauciucurile sintetice, în ordinea volumului producţiei. Aceasta se datoreşte atît proprietăţilor sale, cît şi faptului că se obţine la un preţ de cost convenabil.

Cauciucul butilic este copolimer, în a cărui compoziţie intră izobutena şi o foarte mică proporţie de izopren, care variază de la 1,5

la 4,5%. Structura chimică a acestuia poate fi reprezentată prin formula :



Izobutena se obţine prin separarea ei din gazele ce se formează în procesele de cracare a produselor petroliere.

În acest scop, fracţia de hidrocarburi C_4 se tratează cu acid sulfuric 65% care extrage izobutena. Aceasta se pune apoi în libertate prin încălzirea şi diluarea acidului cu abur direct. În scopul obţinerii unei cît mai mari concentraţii, cerută de procesul de polimerizare, izobutena este purificată prin spălare cu apă şi prin rectificare.

Copolimerizarea izobutenei cu izoprenul este o reacţie de tip ionic, care are loc în prezenţa clorurii de aluminiu la temperaturi joase.

Izobutena şi izoprenul se amestecă în proporţia stabilită, iar amestecul se diluează cu clorură de metil, se răceşte şi se introduce în reactor, unde se adaugă şi catalizatorul, clorura de aluminiu anhidră în soluţie de clorură de metil pură. Reacţia are loc aproape instantaneu, cu o puternică degajare de căldură, care este îndepărtată prin răcirea reactorului cu etenă lichidă.

Temperatura amestecului de reacţie trebuie menţinută între —95 şi —100°C.

Copolimerul format se separă din amestecul de reacţie, în care este insolubil, sub forma unor particule albe şi trece, în mod continuu, împreună cu diluantul pe la partea superioară a reactorului, într-un vas de agitare cu apă caldă, în care se evaporă cea mai mare parte a clorurii de metil şi a monomerilor nereacţionaţi.

Suspensia de cauciuc trece mai departe într-un evaporator sub vid pentru îndepărtarea completă a monomerilor şi a clorurii de metil, după care cauciucul se separă prin filtrare şi se usucă într-un uscător-tunel cu aer cald.

Particulele de cauciuc sînt trecute printr-o maşină de extrudere şi prin valţuri calde pentru aglomerare, omogenizare şi îndepărtarea urmelor de umiditate.

Banda de cauciuc se răceşte şi se taie sub formă de plăci care se ambalează suprapuse în formă de blocuri.

Diferitele tipuri comerciale de cauciuc butilic diferă între ele mai ales prin procentul de hidrocarburi nesaturate, care influenţează asupra vitezei de vulcanizare şi prin greutatea moleculară, care în medie este de 300 000.

Ca o consecinţă a structurii sale moleculare, cauciucul butilic are unele calităţi remarcabile.

Încercările efectuate pe teren au arătat că în condiţii de exploatare identice, camerele de aer confecţionate din cauciuc butilic reţin aerul de cel puţin opt ori mai bine decît camerele de cauciuc natural, prin aceasta menţinînd o presiune corectă de umflare a avenlopei, ceea ce lungeşte viaţa acestora cu 10—18%.

Datorită acestei calităţi, cauciucul butilic se utilizează la confecţionarea camere'or de aer pentru automobile şi la căptuşirea anvelopelor fără cameră. De asemenea, se întrebuinţează din ce în ce mai mult pentru confecţionarea diferitelor articole tehnice, ca : perne cu aer, amortizoare pneumatice, tuburi etc.

Cauciucul butilic are o bună rezistenţă la frecare, calitate care îl face potrivit pentru confecţionarea tălpilor de încălţăminte, a benzilor de transport, a furtunurilor etc.

Gradul mic de nesaturare a moleculei de cauciuc butilic conferă acestuia caracteristici superioare de rezistenţă faţă de agenţii exteriori. El este superior cauciucului natural şi celui butadienstirenic în ce priveşte stabilitatea la căldură şi îmbătrînire. Din această cauză, el este utilizat la confecţionarea furtunurilor pentru abur, a benzilor transportoare, pentru materiale calde, pentru diferite garnituri, precum şi la fabricarea pînzelor cauciucate.

Avînd o foarte bună rezistenţă faţă de compuşii chimici cu oxigen, cum şi faţă de uleiurile animale şi vegetale, cauciucul butilic este utilizat pentru căptuşeli în industria chimică, pentru furtunuri flexibile, pentru mănuşi de protecţie etc.

Trebuie amintite, de asemenea, calităţile superioare ale cauciucului butilic din punct de vedere dielectric, calităţi datorită cărora se foloseşte la izolarea cablurilor electrice.

Cauciucul butilic se poate prelucra în general pe utilajele şi după metodele utilizate şi pentru cauciucul natural. Vulcanizarea se face cu sulf sau cu alţi agenţi de vulcanizare, dar necesită acceleratori mult mai activi şi temperaturi de vulcanizare mai ridicate. Cauciucul vulcanizat are rezistenţa de tracţiune de 200—250 kg/cm² şi alungirea de 600—900%.

Cauciucul butilic nu dă amestecuri satisfăcătoare cu cauciucul natural şi cauciucul butadien-stirenic, dar acest lucru se poate realiza cu cauciucul brom-butilic.

Faţă de cauciucul natural şi de unele tipuri de cauciucuri sintetice, cauciucul butilic are, la temperatura obişnuită, o elasticitate la izbire mai mică, o deformaţie remanentă mai mare şi o degajare mai mare de căldură la solicitări repetate.

În concluzie, se poate spune că, datorită stabilităţii sale superioare faţă de agenţii atmosferici, faţă de căldură şi faţă de agenţii

chimici, precum şi datorită permeabilităţii reduse faţă de gaze şi calităţilor electrice excelente, cauciucul butilic este un material cu largi perspective. O dovadă în această privinţă este faptul că, în urma unor cercetări încheiate cu succes, au fost introduse pe piaţă anvelope confecţionate în întregime din cauciuc butilic.

Ţara noastră dispune de o bază puternică pentru izobutan şi izobutilene şi va dispune în viitor şi de izopren. Ţinînd seama de calităţile cauciucului butilic şi de existenţa bazei de materii prime, realizarea unei fabrici de cauciuc butilic va aduce mari foloase ţării noastre.

Cauciucul izoprenic

Cercetările întreprinse în ultimii ani în U.R.S.S. şi S.U.A. au dus la elaborarea de procedee pentru obţinerea unui cauciuc sintetic a cărui structură reproduce pe cea a cauciucului natural şi care, ca urmare a acestui fapt, are şi proprietăţi mecanice şi tehnologice foarte apropiate de cele ale cauciucului natural, din care cauză a fost denumit „cauciuc natural sintetic".

Calitatea superioară a cauciucului izoprenic este determinată de structura sa uniformă, legarea moleculelor de izopren făcîndu-se în proporţie de 90—97% în poziţia 1,4 cis. Obţinerea acestei structuri a fost posibilă prin utilizarea noilor catalizatori care conduc la o structură regulată a lanţului molecular.

Puritatea monomerului influenţează, de asemenea, în mare măsură structura polimerului.

Saltul calitativ realizat prin obţinerea acestui tip de cauciuc apare prin compararea rezultatelor înregistrate în U.R.S.S. la încercarea anvelopelor pe diferite drumuri. Anvelopele confecţionate din cauciuc izoprenic au rulat 56,8 mii km, cele din cauciuc natural 62,9 mii km, iar cele din cauciuc butadien stirenic „rece" 32,4 mii km.

Importanţa practică a acestei descoperiri este foarte mare. Ea creează perspectiva unei îmbunătăţiri considerabile a calităţii produselor de cauciuc.

Pentru fabricarea cauciucului izoprenic, este necesar izopren de înaltă puritate şi la un preţ de cost convenabil.

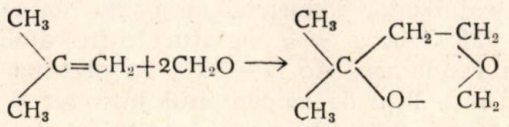
Există mai multe posibilităţi de obţinere a izoprenului dar pentru aplicarea industrială, ţinînd seamă de factorii tehnico-economici, în prezent la noi se profilează două procedee:

a) condensarea izobutenei cu formaldehidă ;

b) dehidrogenarea izopentanului şi a izoamilenelor.

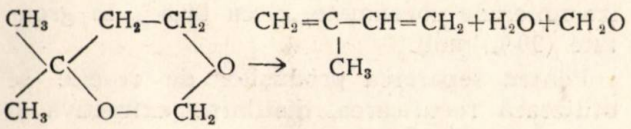
Obţinerea izoprenului prin condensarea izobutenei cu formaldehide cuprinde două faze :

În prima fază are loc condensarea izobutenei cu formaldehidă în prezenţa soluţiilor apoase de acizi minerali drept catalizatori la o temperatură de 25—40°C. Reacţia principală poate fi reprezentată astfel :



Pe lîngă 4,4-dimetildioxan, care este produsul principal, se mai formează alcool butilic secundar şi 3-metil-1,3-butandiol. Randamentul în dioxan, raportat la formaldehidă, este de 75% din cel teoretic.

În a doua fază a procesului, dioxanul trecut sub formă de vapori, la o temperatură de 220—240°C peste un catalizator (fosfat de sodiu monosubstituit şi fosfat de butilamină monosubstituit) dă izopren cu un randament de 65—70%.



Acest procedeu de obţinere a izoprenului a fost cercetat în Uniunea Sovietică de M. O. Farberov şi M. S. Nemtov în laborator şi în instalaţie semiindustrială. Ca urmare a cercetărilor temeinice efectuate, s-a ajuns la un randament total, în ambele trepte, de circa 70% faţă de cel teoretic şi s-au cules parametrii necesari pentru realizarea de instalaţii industriale.

Obţinerea izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului se face în condiţii asemănătoare celor de la fabricarea butadienei din butan.

În acest caz însă, condiţiile de lucru sînt mai dificile. În procesul de dehidrogenare. descompunerile se produc într-o proporţie mai mare decît în cazul butanului, iar procesul de polimerizare a diolefinelor este mai intens. Operaţiile de separare a produşilor de reacţie sînt de asemenea mai grele, ca urmare a numărului mare de izomeri cu puncte apropiate de fierbere, care se formează.

Din izopentan, izoprenul poate fi obţinut prin dehidrogenare în una sau două trepte.

Dehidrogenarea în două trepte cuprinde următoarele faze :

a) dehidrogenarea izopentanului ;

b) separarea fracţiei izo-C_5 din gazul de contact ;

c) separarea izoaminelor ;

d) dehidrogenarea izoaminelor ;

e) separarea fracţiei de izoamilenă-izopren din gazul de contact ;

f) separarea şi purificarea izoprenului.

Dehidrogenarea izopentanului se poate face la presiunea atmosferică, la o temperatură de 550—600°C, utilizînd drept catalizatori oxizi de crom pe suport de alumină. Cu ajutorul unui catalizator industrial se poate obţine la 515—525°C circa 40% nesaturate în catalizat şi un randament de 38—30% în greutate C_5 nesaturate faţă de izopentanul introdus şi de 87% în greutate (circa 90% mol) faţă de izopentanul descompus.

Dehidrogenarea izoamilenelor este favorizată de scăderea presiunii şi de mărirea, pînă la o anumită limită, a temperaturii. Prin trecerea izoamilenelor diluate cu vapori de apă la 540—560°C peste catalizatorul industrial folosit pentru dehidrogenarea butilenelor, cercetătorii sovietici au obţinut un produs de reacţie avînd 27—29% izopren. Randamentul în izopren faţă de izoamilenele introduse reprezintă circa 28% în greutate, iar faţă de izoamilenele consumate, circa 88,5% în greutate (90% mol).

Pentru separarea produşilor de reacţie se utilizează rectificarea, distilarea extractivă şi chemosorbţia.

După cum s-a arătat, operaţiile de separare sînt dificile şi costisitoare. Pentru simplificarea procesului de obţinere a izoprenului din izopentan în două trepte, cercetătorii sovietici au luat în considerare posibilitatea de a elimina separarea izoaminelor după prima dehidrogenare.

Procesul de obţinere a izoprenului din izopentan într-o singură treaptă cuprinde următoarele operaţii :

a) dehidrogenarea amestecului izopentan-izoamilene ;

b) separarea fracţiei izo-C_5 din gazul de contact ;

c) separarea izoprenului din fracţia izo-C_5 şi purificarea lui.

*

Industria noastră în plină dezvoltare cere şi va cere din ce în ce mai mult produse de cauciuc de calitate superioară. Pentru satisfacerea acestor cerinţe, întrucît cauciucul izoprenic este foarte apropiat din punctul de vedere al calităţii de cauciucul natural şi ţinînd seama că ţara noastră dispune de bază de materii prime, se poate studia construirea în programul economic de perspectivă a unei fabrici de cauciuc izoprenic.

Alegerea procedeului pentru obţinerea izoprenului depinde de o serie de factori tehnici şi economici, a căror studiere, în vederea adaptării soluţiei celei mai convenabile pentru condiţiile din ţara noastră, este în curs.

Prin realizarea fabricilor de cauciuc butadien-metilstirenic, butilic şi izoprenic se poate asigura în întregime necesarul de cauciuc pentru industria de anvelope, cum şi aproape tot necesarul pentru alte scopuri. Se va crea, de asemenea, posibilitatea unui export însemnat de cauciuc şi produse de cauciuc. Industria cauciucului sintetic va aduce astfel o contribuţie însemnată la realizarea şi depăşirea sarcinilor trasate prin Directivele celui de-al III-lea Congres al P.M.R., accelerînd ritmul de dezvoltare a economiei noastre naţionale şi creşterea nivelului de trai, susţinînd în acest mod opera de desăvîrşire a construcţiei socialiste în Republica Populară Romînă.

SINTEZA BICICLO - [2, 2, 1] - HEPTADIENEI - 2, 5
(Norbornadienei)

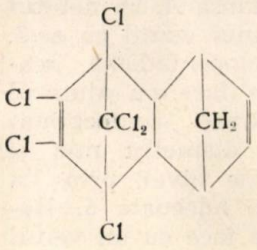
Ing. I. Pogany, conf. dr. Ecaterina Ciorănescu, dr. ing. Margareta Avram, dr. Ileana Necşoiu şi ing. F. Badea

Pentru combaterea dăunătorilor de sol, agricultura are nevoie de insecticide care să permită înglobarea lor în sol, de exemplu odată cu îngrăşămintele, păstrînd în aceste condiţii o activitate de lungă durată. Insecticidele de contact de tip DDT sau hexaclorciclohexan, atît de eficace în alte domenii, nu au dat rezultate din cauza lipsei lor de stabilitate chimică, în special în prezenţa bazelor.

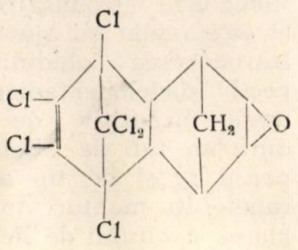
În ultimul timp chimia a pus la dispoziţia agriculturii o clasă nouă de insecticide de mare stabilitate chimică, cunoscute sub numele de „insecticide dienice". (Numele sugerează modul de obţinere al acestor substanţe

printr-o serie de sinteze „dien" după Diels-Alder).

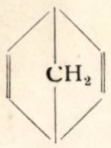
Cei mai importanţi reprezentanţi ai acestei clase sînt Aldrinul (I) şi Dieldrinul (II) :



I



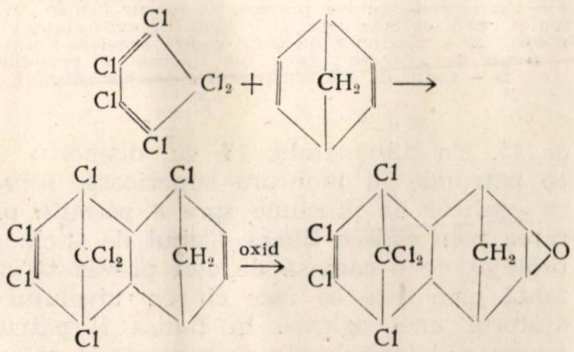
II



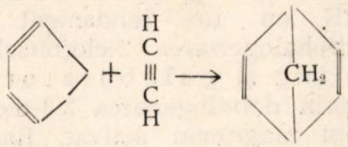
III

Intermediarul principal în sinteza insecticidelor de acest tip îl constituie o hidrocarbură de sinteză, obţinută în anii din urmă, biciclo-[2,2,1]-2,5-heptadiena sau 2,5-norbornadiena, numită în cele ce urmează pe scurt BCH (III). Aceasta este o substanţă lichidă cu structură şi proprietăţi deosebit de interesante.

Aldrinul se obţine prin condensarea după schema sintezei dien a bicicloheptadienei (BCH) cu o diană foarte reactivă, hexaclorciclopentadiena :



Dieldrinul se obţine prin transformarea uneia din dublele legături ale aldrinului în grupă epoxi prin oxidare în anumite condiţii. După cum se vede, sinteza insecticidelor de acest tip presupune pe deoaparte sinteza hexaclorciclopentadienei, iar pe de altă parte sinteza bicicloheptadienei. Sinteza hexaclorciclopentadienei se poate realiza prin clorurarea directă a ciclopentadienei sau mai economic prin clorurarea exhaustivă a unor fracţiuni C_5 în mai multe etape, ultima avînd loc la temperatură înaltă. În aceste condiţii are loc o reacţie de ciclizare şi se formează hexaclorciclopentadiena ca fiind produsul cel mai stabil în aceste condiţii. Dintre puţinele metode şi variante descrise de literatura pentru sinteza BCH, singurele care pot intra în discuţie pentru o aplicaţie industrială sînt cele bazate pe condesarea acetilenei cu ciclopentadiena după schema sintezei dien :



Acetilena fiind o filodienă puţin reactivă, reacţia trebuie efectuată la temperaturi relativ ridicate, cu acetilenă la presiune. După cum se ştie, lucrul cu acetilena sub presiune prezintă pericolul de explozie şi necesită aplicarea unei tehnici speciale. (Pentru sinteze cu acetilenă sub presiune vezi un articol apărut în Revista de Chimie [1]).

Avînd în vedere grija deosebită pe care regimul nostru democrat-popular o acordă dezvoltării unei agriculturi raţionale la cel mai înalt nivel s-a pus de la început problema găsirii unor procedee de fabricare pentru insecticidele dienice în ţara noastră. Problema în ansamblul ei a fost luată în studiu de Institutul ICECHIM. Avînd în vedere experienţa de aproape zece ani pe care laboratorul de chimie organică al Institutului Politehnic o are în domeniul sintezelor cu acetilenă sub presiune, între Institutul Politehnic şi Institutul ICECHIM a fost încheiată o convenţie de colaborare conform căreia colectivului catedrei de chimie organică îi revine sarcina de a pune la punct o metodă de sinteză a bicicloheptadienei din ciclopentadienă şi acetilenă.

Prezenţa publicaţie are drept scop să redea principalele rezultate obţinute de colectivul catedrei în problema sintezei BCH.

După cum se ştie, ciclopentadiena este nestabilă şi la temperatura camerei trece repede într-un dimer stabil, diciclopentadiena, singurul produs comercializabil. Acest compus se formează prin sinteza dien între o moleculă de ciclopentadienă jucînd rol de diană şi o alta jucînd rol de filodienă. Sinteza dien fiind reversibilă, prin încălzire îndelungată şi deplasarea echilibrului prin distilarea monomerului se poate realiza depolimerizare.

În general în sintezele în care se foloseşte ciclopentadiena, se efectuează în prealabil această depolimerizare. Operaţia este greoaie şi însoţită de pierderi. Volatilitatea mare şi inflamabilitatea monomerului pun probleme deosebite mai ales cînd se lucrează la scară industrială.

De aceea utilizarea directă a dimerului prezintă avantaje incontestabile.

Colectivul nostru a pus la punct un procedeu nou, nedescris în literatură în care în locul ciclopentadienei monomere se foloseşte direct diciclopentadiena [2].

În literatura de specialitate se întîlnesc puține date privind sinteza BCH. Parham [3] obține BCH cu un randament de 5% prin descompunerea xantogenatului de dehidronorborneol. J. Hine și colaboratorii [4] obțin BCH cu un randament de 25% prin dehidrohalogenarea 2-clorbiciclohepteneI. Schmerling și colaboratorii [5] obțin BCH prin dehalogenarea 2,3-diclorbiciclohepteneI cu magneziu activat. Randamentul indicat este de 51—72%. După Hine [4] randamentul acestei reacții ar fi de numai 25%. Toate aceste metode necesită materii prime scumpe și nu pot fi aplicate industrial. Dintre metodele pornind de la acetilenă și ciclopentadienă este de amintit în primul rînd brevetul lui J. Hyman [6] potrivit căruia BCH se obține prin încălzirea ciclopentadienei cu acetilenă la temperaturi între 150° și 400°C și presiuni de 250 lb/sq. inch (17 at). Se poate lucra în sistem static sau dinamic, cu sau fără diluant. Raportul molar ciclopentadienă-acetilenă recomandat de autor este de 1:2. La 343°C și presiune de 80 lb/sq. inch (5,5 at) la un timp de contact de 2 min se indică un randament de 32%.

Într-un brevet german [7] după indicarea unor condiții și randamente identice cu cele conținute în brevetul Hyman se face afirmația că în prezența unui dizolvant și cu exces mare de acetilenă se pot obține randamente de 60—65%.

Un interes deosebit îl prezintă lucrările din acest domeniu ale lui Plate și colaboratorilor săi. Într-un articol publicat în anul 1956 [8] se arată că se poate obține BCH cu un randament de 45% prin încălzirea ciclopentadienei cu acetilenă la 320°C în prezență de izopentan. Într-o publicație apărută după înregistrarea cererii noastre de brevet Plate confirmă rezultatele obținute de noi menționînd că se poate folosi în sinteză direct diciclopentadiena în locul ciclopentadienei monomere [9].

Partea experimentală

Descrierea instalației

Din cauza pericolului de explozie pe care îl prezintă acetilena, a fost necesar să se lucreze într-o instalație de înaltă presiune. Schema instalației este redată în figura 1.

Reactorul. Piesa centrală a instalației o constituie un reactor tubular montat ușor înclinat într-un cuptor electric care permite încălzirea la temperaturi pînă la 500°C. Capetele reactorului sînt închise cu flanșe prevăzute cu mai multe orificii pentru introducerea respectiv evacuarea reactanților. Acetilena este introdusă pe la flanșa *A*, iar debitul ei este reglat cu ajutorul unui ventil cu ac *3*. Introducerea lichidului (ciclopentadienă, respectiv diciclopentadienă) se face cu ajutorul unui dispozitiv de picurare confecționat dintr-un tub de sticlă cu diametru mic și pereți groși de tip sticlă de nivel, prins la capete în monturi metalice adecuate *5*. Reglarea debitului de lichid se face cu un ventil

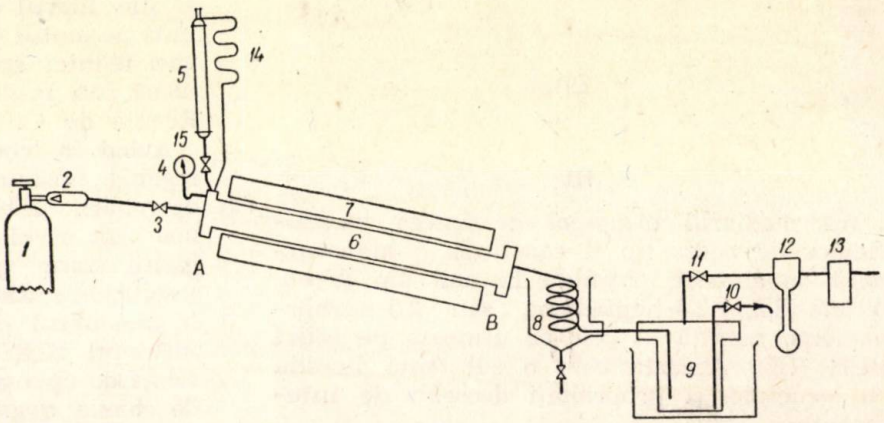


Fig. 1. Schema instalației de laborator pentru sinteza biciclohepteneI:

1 — butelie de acetilenă ; *2* — ventil de contrapresiune ; *3* — ventil de admisie acetilenă ; *4* — manometru ; *5* — tub de sticlă pentru alimentare cu diciclopentadienă ; *6* — reactor tubular ; *7* — cuptor electric ; *8* — refrigerent cu sodă ; *9* — vas receptor pentru produse de reacție lichide ; *10* — sifon și ventil de evacuare ; *11* — ventil de expansiune a acetilenei ; *12* — măsurător de debit pentru acetilenă ; *13* — detector de hidrogen ; *14* — tub egalizor de presiune ; *15* — ventil de admisie pentru diciclopentadienă.

ac *15*. Un tub metalic *14* cu diametru mic, ce pătrunde în montura superioară, servește ca egalizor de presiune spre a permite picurarea prin cădere liberă. Tubul de sticlă este protejat de o cămașă de oțel prevăzută cu o fantă prin care se face citirea nivelului cu ajutorul unei oglinzi. În flanșa *B* pătrunde teaca unui termocuplu ce servește la măsurarea și reglarea automată a temperaturii. Produsele de reacție părăsesc reactorul pe la flanșa *B*, iar produsele de reacție lichide sînt condensate chiar la presiunea de lucru cu ajutorul unui refrigerent metalic în spirală *8*, răcit cu amestec gheață-sare. Lichidul condensat se adună într-un vas receptor de înaltă presiune *9*, răcit de asemenea cu amestec refrigerent. În acest vas se realizează și separarea de produsele gazoase (excesul de acetilenă) care sînt expandate printr-un ventil cu ac *11*. Prin potrivirea ventilului de admisie a acetilenei *3*, a acelui de admisie a ciclopentadienei *15* și ventilul de expansiune *11* se poate realiza orice raport molar acetilenă : ciclopentadienă, orice timp de contact dorit, la orice

presiune inferioară presiunii din butelie. De la ventilul de expansiune gazele sînt trecute printr-un debitmetru cu capilară *12* pentru măsurarea excesului de acetilenă. Lichidul condensat poate fi evacuat la sfîrşit sau în cursul operaţiei cu ajutorul unui tub sifon ce pătrunde pînă în fundul vasului receptor. La deschiderea ventilului cu ac *10*, presiunea împinge afară lichidul, ce poate fi analizat şi prelucrat.

Detectorul de hidrogen 13. În condiţii anormale de funcţionare, în reactor poate avea loc o descompunere mai lentă sau mai rapidă a acetilenei în elemente, conform reacţiei :

$$C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2 \qquad \Delta H = -56 \text{ cal/mol}$$

Acest proces este foarte dăunător deoarece odată amorsat, din cauza căldurii mari de reacţie el continuă accelerat ducînd la înfundarea reactorului prin depunere de funingine. Dacă procesul se accelerează peste măsură el poate degenera în explozia acetilenei. Din studiile preliminare întreprinse de noi rezultă că temperatura la care se amorsează această reacţie de descompunere depinde de presiunea de acetilenă. La presiunea normală ea începe la temperaturi peste 500°C, iar la 6 at la temperaturi în jurul valorii de 400°C. Prezenţa procesului nedorit de descompunere a acetilenei în reactor este semnalată de apariţia hidrogenului în gazele ce părăsesc sistemul. Pentru decelarea prezenţei hidrogenului, gazele ce părăsesc reactorul sînt trecute printr-un detector de hidrogen construit de noi, bazat pe creşterea conductibilităţii termice a gazului în momentul apariţiei hidrogenului. Elementul sensibil îl constituie un fir de platină de 0,05 mm diametru încălzit cu un curent electric. Firul este montat într-o celulă prin care sînt trecute o parte din gazele ce părăsesc sistemul. La aparţia hidrogenului firul este răcit mai puternic, temperatura sa scade şi odată cu aceasta se micşorează rezistenţa sa electrică. Pentru măsurarea rezistenţei firul este montat într-o punte specială, echilibrată în absenţa hidrogenului. Apariţia hidrogenului este semnalată de devierea acului unui instrument indicator. Detectorul poate arăta la sensibilitatea maximă prezenţa a 1% hidrogen în gaze.

Întreaga instalaţie, care lucrează sub presiune, cuprinsă între ventilul de admisie a acetilenei *3* şi ventilul de expansiune *11*, rezistă la presiuni peste 150 at (cu excepţia tubului de sticlă 5 care este însă protejat în mod special).

Cu această instalaţie relativ simplă se poate studia reacţia atît cu ciclopentadienă cît şi cu diciclopentadienă în cele mai variate condiţii de temperatură, presiune, timp de contact şi raport molar.

Analiza şi prelucrarea amestecurilor de reacţie

Condensatul adunat în vasul de recepţie are o compoziţie relativ complexă, din care produsul interesant, BCH se poate obţine prin distilare fracţionată.

Pentru urmărirea mersului reacţiei şi a compoziţiei amestecului obţinut colectivul nostru a construit o instalaţie de cromatografie în fază de vapori cu înregistrare automată. Pentru analize a fost utilizată o coloană cromatografică de 5 mm diametru şi 2 m lungime, avînd ca umplutură o fază staţionară de dodecilftalat pe suport de şamotă. Majoritatea cromatogramelor au fost efectuate la o temperatură de 93°C utilizînd ca purtător hidrogen, cu un debit de 30 cm^3/min.

Analiza cromatografică a arătat că amestecul brut de reacţie conţine următoarele componente (numerotaţia componentelor corespunde cu numerotaţia maximelor pe toate cromatogramele) :

1. *Aer şi acetilenă dizolvată.* (În condiţiile de lucru date coloana nu poate face o separaţie a acetilenei de aerul injectat odată cu proba. Acest maxim marchează începutul cromatogramei).

2. *Ciclopentadiena.* (Provine din depolimerizarea diciclopentadienei în reactor).

3. *Acetona.* (Provine din butelia de acetilenă, în cantităţi mici, variabile în funcţie de presiunea şi temperatura buteliei de acetilenă, precum şi de raportul molar utilizat în reacţie).

4. *Bicicloheptadiena.* Reprezintă produsul util de reacţie a acetilenei cu ciclopentadiena.

5. *Cicloheptatriena.* Provine din bicicloheptadienă prin izomerizare parţială la temperatura înaltă din reactor.

6. *Diciclopentadienă.* Nu apare de loc în produsele de reacţie proaspete. Se formează la şedere prin repolimerizarea în timp a ciclopentadienei.

În fig. 2 sînt redate două cromatograme tipice ale amestecului de reacţie brut, prima corespunzînd unui amestec de reacţie proaspăt, cealaltă aceluiaşi amestec după o şedere de 5 zile.

Se observă scăderea în timp a concentraţiei ciclopentadienei şi apariţia maximului *6* corespunzător diciclopentadienei (curba *b*).

Utilizînd ca gaz purtător hidrogenul, suprafeţele de sub maximele cromatogramei sînt proporţionale cu concentraţiile molare, independent de natura componentei. Prin planimetrarea şi raportarea fiecărei suprafeţe la suma suprafeţelor maximelor s-a calculat în

fiecare caz în parte compoziţia cantitativă a amestecurilor analizate .(Produse de reacţie brute, diferite fracţiuni de distilare, reziduuri etc.). Aceasta a uşurat mult stabilirea condiţiilor optime de funcţionare a reactorului şi urmărirea separării produselor.

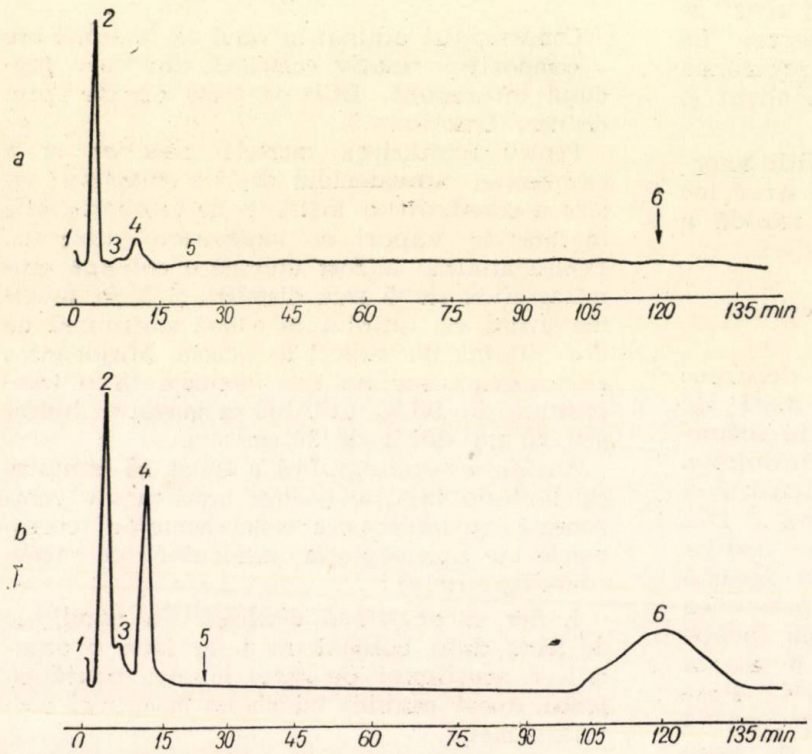


Fig. 2. Cromatograma unui amestec brut de reacţie :

a – proaspăt ; *b* — după 5 zile.
1 – aer acetilenă ; *2* – ciclopentadienă ; *3* – acetonă ; *4* – BCH ; *5* – cicloheptatrienă ; *6* – diciclopentadienă.
Temperatura 93°C, debit de hidrogen 30 cm³/min.

Amestecurile de reacţie brute proaspete au fost supuse unei distilări fracţionate pe o coloană de laborator cu o eficacitate de circa trei talere teoretice. Au fost culese trei fracţiuni dintre care prima conţine în majoritate ciclopentadienă, a doua este un amestec de ciclopentadienă şi produs util, iar fracţiunea III reprezintă biciclohepta-dienă cu o puritate de 95—98%. Exemple tipice de cromatograme ale celor 3 fracţiuni sînt redate în fig. 3.

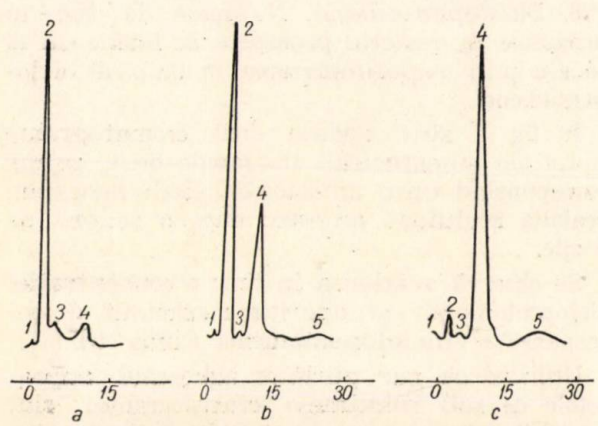


Fig. 3. Cromatograma unor fracţiuni obţinute la distilarea amestecului brut de reacţie :

a – fracţiunea 40–55°C ; *b* – fracţiunea 55–88°C ; *c* – fracţiunea 88–94°C.
Numerotaţia maximelor şi condiţiile de lucru ca în fig. 2.

La distilare se formează o mică cantitate de reziduu, conţinînd în special cicloheptatrienă şi diciclopentadienă. Cromatograma efectuată la 125°C a unui asemenea reziduu după o distilare în vid se vede în fig. 4.

Se remarcă marea concentraţie în cicloheptatrienă şi diciclopentadienă care face eventual rentabilă valorificarea acestor reziduuri.

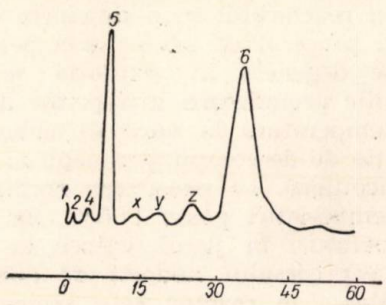


Fig. 4. Cromatograma reziduului de la prelucrare distilat în vid. (Pentru micşorarea timpului de reţinere a diciclopentadienei, cromatograma a fost făcută la 125°C).
Numerotaţia corespunde cu cea din fig. 2.
X Y şi Z sînt trei componente neidentificate ce apar în urme.

Studiul variaţiei parametrilor

Datele din literatură fiind insuficiente şi fiind vorba de un procedeu nou utilizînd ca materie primă direct diciclopentadiena, a fost necesar un studiu sistematic al variaţiei randamentului şi conversiei în funcţie de parametrii procesului. Parametrii fundamentali ai reacţiei sînt temperatura, presiunea, timpul de contact şi raportul molar acetilenă-diciclopentadienă. În instalaţia descrisă fiecare din aceşti parametri poate fi variat independent. Pentru aceasta este necesar să se ţină seama de interdependenţa ce există între diverşii factori şi să se regleze în mod corespunzător debitele de acetilenă şi diciclopentadienă, poziţia ventilelor de admisie şi evacuare, sistemul de menţinere a temperaturii etc. Reacţia între acetilenă şi ciclopentadienă decurge cu viteze mici astfel că realizarea ei în proces continuu necesită un timp de contact neobişnuit de lung, de ordinul minutelor. Pe de altă parte reacţia de izomerizare a biciclohepta-

dienei formate de cicloheptatrienă nu permite realizarea unor conversii ridicate. În aceste condiţii studiul variaţiei parametrilor are ca scop principal pe lîngă realizarea unor conversii şi randamente ridicate şi realizarea unei producţii cît mai ridicate raportate la unitatea de volum a reactorului. Acest considerent este cu atît mai important cu cît din cauza pericolului de explozie a acetilenei aparatura trebuie mult supradimensionată, iar volumul aparaturii trebuie menţinut cît mai redus.

În cele ce urmează se vor discuta pe scurt în mod calitativ influenţa diferiţilor parametri asupra conversiei, randamentului şi producţiei specifice.

Temperatura. Temperatura este factorul cel mai important care influenţează mersul reacţiei. La temperaturi sub 300°C randamentul şi conversia sînt neglijabile şi cresc repede odată cu creşterea temperaturii. În fig. 5 sînt

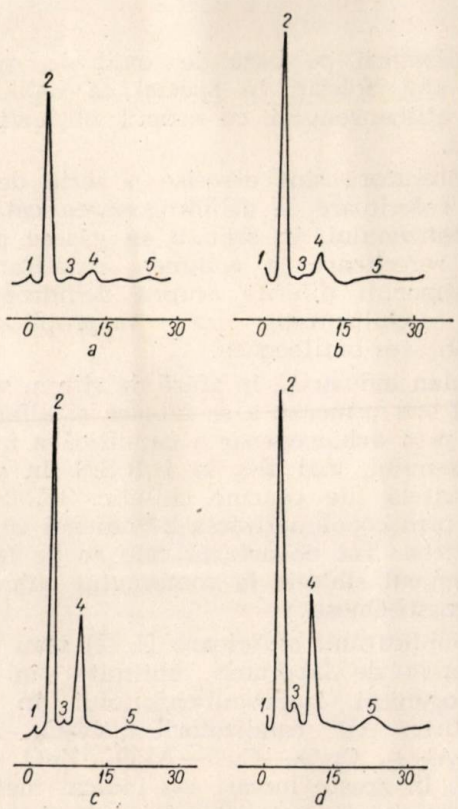


Fig. 5. Cromatogramele unor amestecuri brute proaspete de reacţie obţinute la diferite temperaturi, celelalte condiţii fiind identice :

a — la 300°C ; *b* — la 330°C ; *c* — la 360°C ; *d* — la 375°C. Numerotaţia maximelor şi condiţiile analizei cromatografice ca la fig. 2.

Se observă creşterea maximului corespunzător BCH (4) cu temperatura.

arătate cromatogramele unor produse de reacţie obţinute respectiv la temperaturi de 300, 330, 360 şi 375°C, celelalte condiţii fiind identice (v. fig. 5).

Se constată creşterea continuă a maximului corespunzător bicicloheptadienei 4 în raport cu ceilalţi produşi. În acelaşi timp creşte şi cantitatea de cicloheptatrienă (maximul 5). Creşterea temperaturii este limitată la circa 400°C de descompunerea acetilenei în elemente.

Presiunea. Influenţa presiunii asupra conversiei şi randamentului este mică. Productivitatea aparatului creşte însă aproape proporţional cu presiunea. Pericolul de explozie şi coborîrea temperaturii de descompunere a acetilenei limitează însă în mod practic presiunea de lucru la valori sub 8 at.

Timpul de contact. Conversia creşte odată cu mărirea timpului de contact, în timp ce productivitatea este influenţată în mică măsură. O prelungire a timpului de contact mult peste valoarea de 3 min duce la o scădere a randamentului printr-o izomerizare avansată a BCH la cicloheptatrienă.

Raportul molar. Pentru realizarea reacţiei în condiţii bune este necesară realizarea unui raport molar de ciclopentadienă-acetilenă de minimum 1 : 2 (respectiv diciclopentadienă-acetilenă 1 : 4). O mărire a raportului molar duce la început la o uşoară îmbunătăţire a randamentului. Producţia specifică a aparaturii scade însă repede, astfel că realizarea unor raporturi superioare lui 1 : 5 nu prezintă avantaje. De altfel utilizarea unor excese prea mari de acetilenă îngreunează condensarea fracţiunilor lichide din amestecul de reacţie, ceea ce duce la pierderi mari de ciclopentadienă.

Rezultate obţinute

După cum rezultă din cele arătate mai sus, condiţiile optime pentru obţinerea bicicloheptadienei reprezintă un compromis între diferiţi factori, astfel încît să se obţină conversii şi randamente bune la o productivitate specifică ridicată. Pentru aparatura folosită de noi, în cazul utilizării directe a diciclopentadienei, condiţiile de lucru optime sînt : temperatură de 370°C, presiunea de lucru 6 at, raportul molar diciclopentadienă-acetilenă 1 : 6 şi timpul de contact de ordinul 1,5 min.

În aceste condiţii se obţine un randament de circa 65% la o conversie a diciclopentadienei de ordinul 50%. Aceste valori ating şi depăşesc valorile indicate în literatura de specialitate.

Aducem mulţumirile noastre tov. acad. C. D. Neniţescu pentru ajutorul şi sfaturile date în cursul acestei lucrări.

Institutul Politehnic din Bucureşti,
Catedra de Chimie Organică

BIBLIOGRAFIE

1. I. Pogany, Revista de Chimie, 1954, nr. 8, pag. 376—84.
2. Brevet R.P.R., Dosar Nr. 42.655 din 22.04.1959.
3. W. E. Parham, W. T. Hunter, E. Houson, T. Lahr, J. Am. Chem. Soc. *74*, 6546 (1952).
4. J. Hine, J. A. Bromn, L. H. Zalkow, N. Gardner, M. Hine, J. Am. Chem. Soc. *77*, 594 (1955).
5. L. Schmerling, J. P. Luvisi, R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc. *78*, 2819 (1956).
6. J Hyman & Co, Bv. Belg. 498.176 (1951); Chem. Abstr. *49*, 372 (1955).
7. J. Hyman, F. Fradrich, E. R. Lidov, Bv. Englez 701.211 (1953); Chem. Abstr. *49*, 5522 (1955).
8. Velsicol Corp. DBP Anm. H 5332 (1950), Ullmanns Encyklopädie der technischen chemie, vol. *5*, 842 (Ed. Urban & Schmarrenberg München-Berlin 1954).
9. A. F. Plate, N. A. Prianiznikova, Izv. Acad. Nauk SSSR *6*, 741 (1956).
10. N. A. Belicova, L. G. Volfson, K. V. Kuznețova, N. N. Melnicov, A. I. Person, A. F. Plate, M. A. Preanișnicova, Jurnal Prikladnoi Himii *33*, 454 (1960).

STUDIUL SELECTIVITĂȚII CATALIZATORILOR UTILIZAȚI ÎN REACȚIA DE DEHIDROGENARE A IZOPROPILBENZENULUI ÎN ALFA-METILSTIREN

I. V. Nicolescu și A. Nicolescu-Modestinu

Dezvoltarea rapidă din ultimile două decenii a fabricării maselor plastice, a cauciucului sintetic copolimerizat butadienă-stiren, cît și a produselor electroizolante și a rășinilor stirenice schimbătoare de ioni, a deschis drumul folosirii în tehnică a unui număr mare de derivați stirenici. Pe lîngă utilizarea stirenului, prezintă interes derivații cloruraţi ai stirenului, apoi derivații stirenici ca: *p*-metilstiren, alfa-metilstiren, divinilbenzenul, vinilnaftalina etc.

În viitor vor prezenta probabil un interes practic mai mare și alți derivați stirenici ca: *p*-alfa-dimetilstiren, alfa-etilstiren, alfa-beta-dimetilstiren etc.

Sinteza cea mai convenabilă a acestor derivați se poate realiza folosind procesul de dehidrogenare heterogeno-catalitică a alchilaromatelor, ca: etilbenzen, izopropilbenzen, *p*-cimen, dietilbenzen, sec-butilbenzen etc. produși care se obțin prin alchilarea benzenului sau toluenului cu olefine cu C_2, C_3, C_4, care la rîndul lor se obțin din gazele petroliere.

Sinteza și utilizarea derivaților stirenici constituie o ramură importantă a petrochimiei.

În scopul dehidrogenării alchilbenzenilor s-au studiat un număr destul de mare de mase catalitice, care în general conțin ca substanțe active Cr_2O_3, ZnO și Fe_2O_3.

Se știe că oxidul de crom este o componentă activă, frecvent utilizată în compoziția catalizatorilor folosiți în reacția de dehidrogenare a hidrocarburilor. Oxidul de crom imprimă catalizatorilor o activitate suficientă, dar în unele cazuri are o selectivitate mai redusă, favorizînd și reacții secundare de cracare.

Catalizatorii pe bază de oxid de zinc și Fe_2O_3 sînt folosiți în special la dehidrogenarea etilbenzenului cu scopul obținerii stirenului.

În literatură sînt descrise o serie de cercetări referitoare la dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului, în schimb se găsesc puține studii referitoare la acțiunea catalizatorilor de compoziții diferite asupra dehidrogenării altor alchilbenzeni, ca: izopropilbenzen, *p*-cimen, sec-butilbenzen.

Pe plan industrial, în afară de stiren, se mai fabrică sau urmează a se fabrica și alfametilstiren prin dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului, mai ales în U.R.S.S. în cadrul combinatelor de cauciuc sintetic SKMS, rezultat prin copolimerizarea butadienei cu alfametilstiren. Tot pe această cale se va fabrica și cauciucul sintetic la combinatul chimic de la Borzești-Onești.

În publicațiuni anterioare [1, 2] s-au arătat rezultatele de laborator obținute în cazul dehidrogenării izopropilbenzenului în alfametilstiren cu catalizatorii: Cr_2O_3—Al_2O_3, CuO—Al_2O_3, Cr_2O_3—CuO—Al_2O_3, ZnO + promotori. În aceste lucrări s-a indicat metodele de preparare ale catalizatorilor, cît și variația randamentelor în produs principal și produse secundare în raport cu temperatura, viteza volumară și cantitatea de diluant. Menționăm că s-a lucrat cu diluant vapori de apă și numai în unele cazuri (catalizatori cu procente mai mari de Cr_2O_3) cu bioxid de carbon.

În lucrarea de față se prezintă un criteriu mai general de apreciere a valorii practice a unui catalizator prin considerarea corelației dintre: activitate, selectivitate, indice de selectivitate și valorile energiei aparente de activare a reacției principale și secundare. Se

va exemplifica acest criteriu cu ajutorul rezultatelor obținute prin studiile autorilor referitoare la acțiunea unor catalizatori de compoziții diferite asupra dehidrogenării izopropilbenzenului în alfa-metilstiren.

Considerații generale. În literatură sînt descrise o serie de brevete și lucrări care se ocupă cu dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului : de exemplu o serie de patente folosesc în acest proces oxizi de ceriu sau de vanadiu, apoi oxizi metalici ușori și greu reductibili, ca : MgO și Na_2O ; Fe_2O_3 și Cr_2O_3 ; MgO—Fe_2O_3—Cr_2O_3—CuO ; 99% Al_2O_3— 1% NiO—Al_2O_3; 85% Al_2O_3—15% Cr_2O_3; 72,4% MgO, 18,4% Fe_2O_3, 4,6% K_2O, 4,6% CuO și în sfîrșit un catalizator de Cr—Cu fără altă indicație.

Este interesant de semnalat faptul că nu s-au publicat lucrări din care să rezulte că s-ar fi studiat catalizatorul pe bază de ZnO în reacția de dehidrogenare a izopropilbenzenului în scopul obținerii alfa-metilstirenului, deși este cunoscută utilizarea acestui catalizator la dehidrogenarea etilbenzenului.

Reacția de dehidrogenare catalitică a izopropilbenzenului a fost cercetată și de A. A. Balandin [3], utilizînd un catalizator de Cr—Cu și diluant CO_2.

Nickels și colaboratorii [7] studiază procesul de obținere a alfa-metilstirenului, cercetînd comparativ reacția de piroliză și de dehidrogenare catalitică a izopropilbenzenului, în care caz utilizează catalizatorii : oxid de crom și de nichel pe suport de alumină cît și catalizatorul comercial (1707) format din patru componente : MgO—K_2O—Fe_2O_3—CuO și diluant vaporii de apă.

Din rezultatele experimentale obținute de A. A. Balandin și Marukian, rezultă că randamentul cel mai bun în alfa-metilstiren și anume de circa 70% se obține în condițiile de lucru : temperatura 625°C, viteza volumară 0.4, diluant bioxid de carbon.

Nickels și colaboratorii obțin rezultatele mai importante trecute în tabela 1 utilizînd drept diluant vaporii de apă.

Tabela 1

Catalizator :	Cr_2O_3–Al_2O_3		NiO–Al_2O_3		MgO—Fe_2O_3–CuO—K_2O (1707)	
Condiții de lucru :						
Temperatură °C	600	650	600	650	600	650
Viteză volumară vol/vol h	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Randamente % g șarjă :						
Benzen+toluen	0,9	2,8	0,5	4,6	0,8	2,8
Etilbenzen	0,9	3,4	0,4	5,2	0,7	2,4
Izopropilbenzen	85,5	15,4	91,5	24,1	76,7	32,6
Stiren	1,1	11,2	0,1	7,0	1,0	9,4
Alfa-metilstiren	10,6	57,6	6,9	48,7	18,5	35,4
Gaze	0,1	9,4	0,6	10,4	2,3	11,4

Cel mai bine se pare că se comportă catalizatorul 1707 și catalizatorul Cr_2O_3—Al_2O_3. Se obțin totuși, în ambele cazuri randamente destul de mari de produse secundare la temperatura de 650°C, la care randamentul în alfa-metilstiren este optim.

Purificarea materialului brut rezultat la dehidrogenare se face într-un sistem de distilare în care presiunea operativă pentru diferitele unități variază de la 35 mm Hg pînă la presiunea atmosferică. Întrucît în afară de puritatea alfametilstirenului, interesează și puritatea subprodușilor și a produselor de recirculare : benzen, etilbenzen, stiren, toluen și izopropilbenzen, regimul de funcționare este strict supravegheat cu ajutorul aparaturii de control automatizată.

În acest proces de separare, dificultățile mai importante se datoresc diferențelor mici între temperaturile de fierbere ale componentelor din sistem (tabela 2).

Tabela 2

Componente	Diferența între punctele de fierbere °C
Etilbenzen-stiren	9
Stiren-izopropilbenzen	7
Izopropilbenzen-alfa-metilstiren	11

Deși alfa-metilstirenul nu polimerizează atît de repede ca stirenul, totuși mici cantități de materiale străine catalizează polimerizarea, iar cantități mici de aer și temperatura ridicată produc o rapidă oxidare la acetofenonă și la alți produși de oxidare.

Tehnica purificării alfa-metilstirenului este, în general, aceeași ca și pentru stiren. Se utilizează ca inhibitor în timpul distilării p-terț-butilcatechina sau hidrochinona. Mai trebuie menționat faptul că totuși între izopropilbenzen și alfa-metilstiren există cea mai mare diferență între temperaturile lor de fierbere și anume de 11°C. Alfa-metilstirenul purificat trebuie să corespundă analizei din tabela 3.

Tabela 3

Componentul	%
Alfa-metilstiren	99,3–99,5
Aldehide (ca benzaldehida)	0,023
Cetone (ca acetofenona)	0,031
Cloruri	0,0027
Sulf	0,008
Polimer	lipsă
Izopropilbenzen	0,5
Fenilacetilenă	0,0013

Procesul de polimerizare, cît și de copolimerizare a alfa-metilstirenului este condiționat de puritate, totuși se precizează că purificarea

alfa-metilstirenului este mai uşor de realizat în condiţii industriale, decît în cazul stirenului.

Proprietăţile fizico-chimice ale alfa-metilstirenului monomer. Alfa-metilstirenul [5] pur este un lichid incolor, care posedă următoarele proprietăţi fizice şi electrice :

— temperatura de fierbere	163,58°C la 760 mm ;
— temperatura de congelare	-23,21°C ;
— densitatea 25/25	0,9062 ;
— indice de refracţie nD^{25}	1,53586 ;
— viscozitatea (cp 20°C)	0,940 ;
— căldura latentă de evaporare, cal (760 mmHg şi 163,5°C)	81,8 cal/g ;
— presiunea critică	49,3 at ;
— temperatura de inflamabilitate	136°F ;
— temperatura de aprindere (aparat Cleveland)	136°F ;
— coeficient liniar de expansiune (cm/cm/°C)	0,0011 ;
— presiunea de vapori în mmHg 20°C	1,9 mm ;
— solubilitatea alfa-metilstirenului :	
în apă	0,036 ;
în neapoase	0,010 ;
— limita inferioară de explozie	0,90 vol. % ;
1 000 cicli	
— constanta dielectrică	2,64 ;
— coeficient de putere %	0,065 ;
10^4 cicli	
— constanta dielectrică	2,46 ;
coeficient de putere %	0,27 ;
10^5 cicli	
— constanta dielectrică	2,46 ;
coeficient de putere %	0,01.

Consideraţii teoretice şi rezultate experimentale. Se cunoaşte că dehidrogenarea alchilbenzenilor cu catenă scurtă este posibilă termodinamic la temperaturi ceva sub acelea la care aceste hidrocarburi se descompun termic. De aici rezultă efectul favorabil al folosirii catalizatorilor.

Reacţia de dehidrogenare este însoţită întotdeauna de o serie de reacţiuni secundare, care sînt consecinţa temperaturilor ridicate.

La dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului, în afară de reacţia principală de formare a alfa-metilstirenului, au loc o serie de reacţii secundare cu formare de benzen, toluen, etilbenzen stiren, hidrocarburi gazoase etc. (fig. 1).

Reacţia de dehidrogenare a izopropilbenzenului este puternic endotermă. Căldura de dehidrogenare dedusă din diferenţa dintre căldurile de formare ale hidrocarburei nesaturate (alfa-metilstiren) şi a celei iniţiale

$$\Delta^0_{deh.} = \Delta H^0_{fC_nH_{2n-2}} - \Delta H^0_{fC_nH_m}$$

$$\Delta^0_{deh.} = 29{,}10 - 0{,}94 = 28{,}16 \text{ kcal}$$

sau calculată prin alte metode are o valoare cuprinsă între 28—29 kcal/mol.

Pentru o cunoaştere mai bună a procesului de dehidrogenare, s-a analizat în mod comparativ echilibrul termodinamic al proceselor de dehidrogenare a hidrocarburilor parafinice, olefinice şi alchil-aromatice [6]. Reacţia de dehidrogenare a alchilbenzenilor duce la formarea unei duble legături care este conjugată cu nucleul aromatic. Din acest motiv această reacţie este considerată analogă cu reacţia de dehidrogenare a olefinelor în diolefine şi necesită catalizatori şi condiţii analoge.

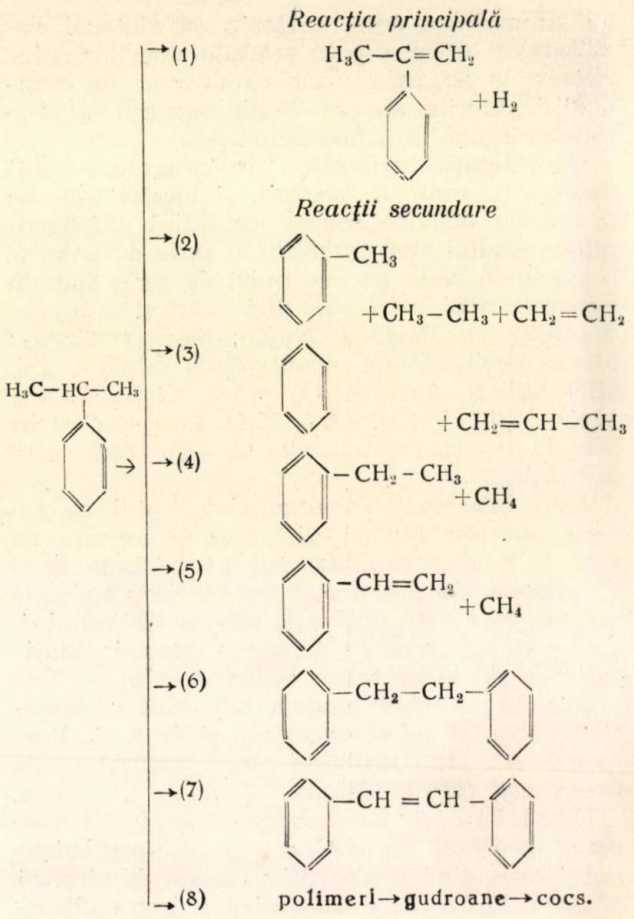


Fig. 1.

Conversia reacţiilor de dehidrogenare amintite la echilibru creşte cu ridicarea temperaturii şi cu micşorarea presiunii.

Influenţa temperaturii asupra dehidrogenării hidrocarburilor olefinice pînă la diolefine şi a alchilbenzenilor pînă la derivaţi stirenici în condiţiile echilibrului termodinamic sînt arătate în tabela 4 şi figura 2. Aceste date de echilibru sînt calculate după datele lui Pitzer, Rossini şi colaboratorii.

Condiţiile de echilibru permit ca butadiena să poată fi obţinută fie de la butan fie de la butene. Sub 650°C şi la presiunea atmosferică se obţin randamente mai mari de la olefină decît de la parafină.

Prin compararea datelor pentru obţinerea butadienei-1,3 din butene, se observă că există diferenţe mici în randamentele la echilibru a butadienei -1,3 de la butena-1 în comparaţie cu cis- şi trans-butena-2. Randamentele la echilibru ale izoprenului obţinut de la 2-metilbutenă-1 sînt aproximativ aceleaşi ca acelea

ale butadienei plecînd de la butene. Normal-pentanul-1 este în echilibru cu randamente mai largi ale dienei respective decît sînt butenele sau metil-butena.

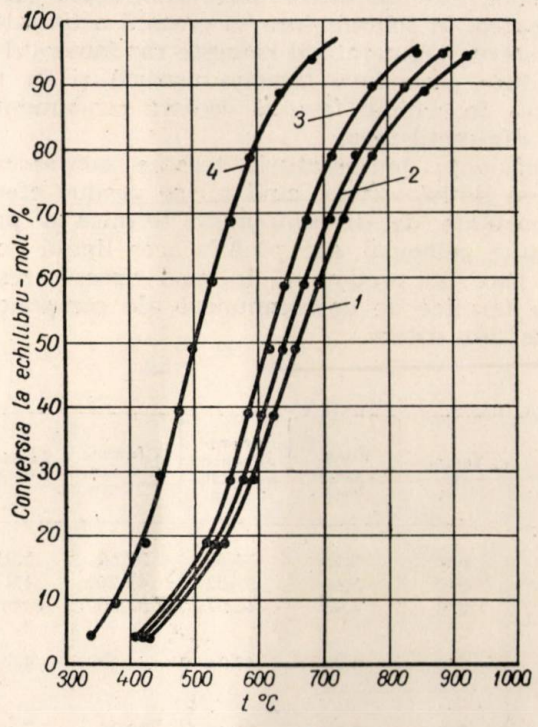


Fig. 2 :
1—buten-1 la butadienă-1,3 (1 at) ; *2*—1-metil-buten-1 la izopren (1 at) ; *3*—etil—benzen la stiren ; *4*—izopropil—benzena α-metil-stiren (1 at).

Randamentele la echilibru pentru conversia etilbenzenului la stiren sînt mai mari la o temperatură dată decît acelea pentru butadienă de la butena-1. Formarea stirenului este, de asemenea, favorizată de reducerea presiunii de lucru. În acest caz randamentele la echilibru echivalente se obţin la o temperatură cu 100°C mai coborîtă pentru o presiune de 0,1 at, comparativ cu cele obţinute la presiunea de 1,0 at (fig. 2). La o temperatură dată, conversia la echilibru a izopropilbenzenului în alfa-metilstiren este mult mai mare decît a etilbenzenului în stiren. Randamentele în alfa-metilstiren la 1 at sînt aproximativ aceleaşi ca acelea ale stirenului de la etilbenzen, lucrînd la 0,1 at.

Din examinarea echilibrelor termodinamice (fig. 2 şi tabela 4) rezultă că dehidrogenarea *n*-butenelor în butadienă şi a 1-metilpentenei în izopren decurg în condiţii foarte apropiate. Totodată, dehidrogenarea etilbenzenului în stiren se face mai uşor decît a butenei. Ca o consecinţă a capacităţii de reacţie mai ridicată a etilbenzenului, dehidrogenarea lui se poate face pe catalizatori care nu sînt suficient de activi pentru dehidrogenarea butenelor.

De asemenea, alfa-metilstirenul se poate obţine prin dehidrogenarea izopropilbenzenului mai uşor decît stirenul din etilbenzen şi mult mult uşor decît izoprenul din 2-metil-penten-2. Capacitatea de reacţie a moleculei de izopropilbenzen, ca o consecinţă a structurii catenei laterale, va necesita catalizatori cu componente şi mai puţin reactive în procesul de dehidrogenare, fiindcă numai în modul acesta se vor putea elimina reacţiile de descompunere termică.

Prin cercetările experimentale ale autorilor s-a urmărit verificarea acestei ipoteze dedusă din examinarea teoretică a problemei, studiind, în mod comparativ, componentele active Cr_2O_3, CuO, ZnO, care, în ce priveşte reactivitatea la dehidrogenare, se găsesc în ordinea: $Cr_2O_3 > CuO > ZnO$.

Se consideră că poate fi bine apreciată calitatea catalizatorilor, din punctul de vedere al desfăşurării unui proces chimic, în condiţii practic optime, după cum am spus la început, luînd în considerare : activitatea, selectivitatea şi indicele de selectivitate, precum şi energia aparentă de activare.

Prin activitatea catalizatorului *(A)* se înţelege capacitatea catalizatorului de a transforma materia primă şi se exprimă prin cantitatea

Tabela 4

TEMPERATURA NECESARĂ PENTRU TRANSFORMĂRI LA ECHILIBRU A DIFERITELOR HIDROCARBURI LA PRESIUNEA DE 1,0 ŞI 0,1 at (K. Kearby)

Conversie, %	Buten-1 în butadien 1,3		Buten-2 în butadien-1,3		Penten-1 în pentadien-1,3			2-metil buten-1 în izopren	Etilbenzen în stiren		Izopropilbenzen în alfa-metilstiren
			cis	trans	cis	trans	amestec				
	1,0 at	0,1 at	1,0 at	1,0 at	1,0 at	1,0 at	1,0 at	1,0 at	1,0 at	0,1 at	1,0 at
5	435	370	430	450	350	365	335	430	415	350	340
10	485	405	480	495	400	410	380	480	465	390	380
20	550	445	540	560	455	460	430	545	525	430	420
30	595	480	580	600	495	500	460	590	565	455	450
40	630	510	610	630	530	535	490	615	595	480	475
50	665	540	635	655	560	570	525	650	620	505	500
60	700	570	665	685	595	600	555	680	645	535	530
70	730	600	695	720	625	630	590	715	675	565	560
80	780	625	735	760	665	670	625	750	715	595	595
90	855	675	805	825	730	745	680	830	780	630	640
95	925	725	855	885	805	825	750	890	845	670	690

totală de transformat raportată la unitatea de materie primă. Produsul transformat cuprinde atît produsul principal al reacţiei, derivatul stirenic ce se doreşte a se obţine, cît şi produsele secundare (A = % materie primă transformată).

Prin selectivitatea catalizatorului *(S)* se înţelege capacitatea catalizatorului de a dirija reacţia principală şi se exprimă prin cantitatea de produs principal obţinut, raportat la unitatea de produs transformat :

$$S = \frac{\%\ \text{produs principal obţinut}}{\%\ \text{materie primă transformată}}.$$

Indicele de selectivitate exprimă raportul care există între reacţia principală şi reacţiile secundare şi se determină din $= \frac{S}{100 \cdot S}$. Acest raport poate varia între 0 şi $+\infty$. Practic, acest raport poate ajunge la 99 limita superioară. Un indice de selectivitate egal cu 1, exprimă o egalitate între cantităţile de produse principale şi de produse secundare. Indicii subunitari exprimă o selectivitate redusă în care predomină reacţiile secundare. Indicii supraunitari indică formarea de reacţii secundare mai puţine, şi cu atît mai puţine cu cît aceşti indici sînt mai mari.

Din rezultatele experimentale indicate în tabela 5, s-au întocmit tabelele 6 şi 7, în care se indică variaţia activităţii şi selectivităţii catalizatorilor în funcţie de parametrii reacţiei (temperatură, viteză volumară). Din aceste rezultate se constată :

1. Activitatea catalizatorilor variază cu temperatura şi anume, activitatea creşte cu ridicarea temperaturii. Viteza volumară are o acţiune opusă temperaturii şi anume activitatea catalizatorilor descreşte cu mărirea vitezei volumare (catalizatori *1* şi *4*, tab. 5).

2. Selectivitatea catalizatorilor variază în funcţie de viteza volumară, invers ca în cazul temperaturii, şi anume vitezele volumare mari favorizează selectivitatea ; temperatura, dimpotrivă, este un factor care diminuează selectivitatea, în schimb face să crească activitatea. Creşterea temperaturii măreşte randamentul în produse secundare (fracţie uşoară) şi în reziduu, în schimb face să crească randamentul în alfa-metilstiren.

Influenţa temperaturii trebuie considerată într-o limită strictă, cînd nu se produc efecte importante de descompunere termică a produsului principal, sau pînă la acea limită pentru care nu predomină în mod excesiv reacţiile termice de descompunere ale componentelor din sistem.

Tabela 5

Nr. crt.	Catalizator şi parametrii de reacţie	Temp., °C	Fract. uşoară %, g	Izopropilbenzen netransf., %, g	Alfa-metilstiren %, g	Reziduu %, g
1	10,5% Cr_2O_3—7% CuO—85,5% Al_2O_3 V_v = 0,60; diluant CO_2 Diluant H_2O	600 640 600	5,25 5,65 4,98	38,47 31,32 40.57	37,62 45,20 37,56	3,91 4,27 urme
2	11% Cr_2O_3—89% Al_2O_3 V_v = 0,40; diluant CO_2	650	6,24	40,24	28,56	4,9
3	8% CuO—92% Al_2O_3 V_v = 0,42; diluant CO_2	650	7,2	36,43	20,88	7,5
4	Zn III 83,4% ZnO—1% Cr_2O_3—6% CaO—7% Al_2O_3—2,6% K_2O V_v = 0,60; diluant H_2O	600 640	0,40 1,37	70,0 49,21	29,0 45,51	urme 0,75

Un rol important în ambele cazuri îl are compoziţia chimică, natura chimică a componentei active a catalizatorului, după cum rezultă din tabela 8, unde se prezintă în mod comparativ variaţia acestor parametri specifici ai catalizatorilor principali studiaţi de noi, nr. *1* şi *3*, catalizatorii lui Nickels şi un catalizator industrial.

Tabela 6

ACTIVITATEA CATALIZATORILOR

Nr. crt.	Catalizatorul	Temp., °C	Viteza volumară		
			0,20	0.40	0,60
1	Cr_2O_3—CuO—Al_2O_3	560 600 640	72,7 81,2 90,5	66,6 76,4 87,6	— 62,5 68,7
2	Cr_2O_3—Al_2O_3	560	—	59,8	—
3	CuO—Al_2O_3	560	—	63,8	—
4	Zn III	600 640	39,74 72,82	32,87 58,37	29,91 50,79

Pe baza tabelei 8 se poate analiza calitatea catalizatorilor, şi anume : dintre catalizatorii pe bază de Cr_2O_3, catalizatorul nr. *2* este superior catalizatorului ternar Cr_2O_3—CuO—Al_2O_3, preparat de autori, deşi acest catalizator are o activitate ceva mai mare, adică de 87,6%. Selectivitatea lui însă este mai mică adică de numai 45,2 faţă de cea a catalizatorului nr. *2*, care este de 68. Indicele de selectivitate al catalizatorului nr. *1* este de 0,82, ceea ce indică obţinerea unor cantităţi de produse secundare care întrece cantitatea de produs principal. Acest fapt este în concordanţă şi cu experienţa, deoarece obţinem 48,19% produse secundare (fracţie uşoară, gaze, hidrogen, gudroane şi cocs) faţă de 39,41% alfa-metilstiren. Catalizatorul nr. *2* are un indice de selectivitate mai mare de 2,12, produce un randament mai mic de produse secundare, de 2,7% şi un procent mai mare în alfa-metilstiren. În general însă, componenta activă Cr_2O_3 prezintă o selectivitate, pentru dehidrogenarea în catenă, destul de redusă, fiindcă 27—48% din materia primă se transformă în produse secundare.

Tabela 7

SELECTIVITATEA CATALIZATORILOR

Nr. crt.	Catalizatorul	Temp., °C	Viteza volumară 0,20	0,40	0,60
1	Cr_2O_3—CuO—Al_2O_3	560	54	65	—
		600	54	60	65,2
		640	24	45,2	58,2
2	Cr_2O_3—Al_2O_3	560	—	47,5	—
3	CuO—Al_2O_3	560	—	38,3	—
4	Zn III	600	90,42	90,82	96,60
		640	82,82	90,71	92,52

Tabela 8

IZOPROPILBENZEN ; VITEZA VOLUMARĂ = 0,40 – 0,50

Nr. crt.	Catalizatorul	Temp., °C	Activitate	Selectivitate	Indice de selectivitate	Alfa-metilstiren mat. primă %	Prod. sec. mat. primă %
1	Cr_2O_3—CuO—Al_2O_3	640	87,6	45,2	0,82	39,41	48,79
2	Cr_2O_3—Al_2O_3 (Nickels)	650	84,6	68,0	2,12	57,6	27,0
3	ZnO (+promotori) Zn III	640	**58,4**	**90,7**	**9,75**	**51,57**	**6,7**
4	1707 (MgO—K_2O—Fe_2O_3—CuO) cat. indus.	650	68,0	51,4	1,05	35,0	33,0
	NiO—Al_2O_3 (Nickels)	650	75,9	64,0	1,77	48,7	31,2

Comparînd calitatea catalizatorului studiat de autori, pe bază de oxid de zinc (Zn III) cu catalizatorul industrial 1707, se observă că indicele de selectivitate al catalizatorului 1707 este de 1,05 faţă de 9,75, pe care îl are catalizatorul Zn III, ceea ce înseamnă că acest catalizator 1707 transformă izopropilbenzenul într-o cantitate aproximativ egală de alfa-metilstiren (35%) şi de produse secundare (33%), în timp ce catalizatorul Zn III produce aproximativ 51% alfa-metilstiren şi numai 6,7% produse secundare. Activitatea catalizatorului 1707, deşi este mai mare în comparaţie cu cea a catalizatorului propus de autori pe bază de oxid de zinc, selectivitatea lui, cît şi indicele de selectivitate, sînt mult mai mici, de unde se poate deduce o comportare mai puţin interesantă din punct de vedere practic. În schimb catalizatorul 1707 este foarte indicat pentru dehidrogenarea etilbenzenului în stiren. În cazul dehidrogenării izopropilbenzenului, componentele active Fe_2O_3, şi probabil CuO, sînt prea puternice şi conduc la o descompunere prea înaintată a materiei prime. Catena izopropilică este mai labilă decît catena etil- din etilbenzen. Aceleaşi observaţii se pot face şi pentru catalizatorul NiO—Al_2O_3.

Din cele expuse mai sus, se poate constata că o analiză complexă a activităţii, selectivităţii catalitice şi indicelui de selectivitate, poate conduce la o apreciere justă a calităţii catalizatorilor folosiţi.

Din considerarea în mod singular numai a „activităţii" de exemplu, nu rezultă o apreciere suficientă a valorii unui catalizator.

Dintre catalizatorii trecuţi în tabela 8, catalizatorul Zn III are cea mai mică valoare a activităţii şi anume de 58,4, în schimb are cele mai mari valori ale selectivităţii şi ale indicelui de selectivitate şi de aceea conduce la cele mai bune rezultate practice, randament bun în produs principal şi un minim de transformare a materiei prime în produse secundare.

Această calitate specifică a catalizatorului Zn III s-a constatat şi din consideraţiile şi calculele cinetice efectuate. Pentru reacţia de dehidrogenare a izopropilbenzenului, în condiţie optimă de temperatură, viteză volumară şi raport hidrocarbură-diluant, valoarea energiei aparente de activare este de 18,779 kcal/mol, în timp ce pentru reacţia de cracare, adică pentru reacţia de bază, care furnizează produsele secundare, valoarea energiei aparente de activare găsită de autor este mult mai mare şi anume de 56.585 kcal/mol. Deci activitatea catalizatorului pentru reacţia de cracare este foarte

mică, ceea ce constituie o calitate deosebită a catalizatorului din punctul de vedere al utilizării lui în practică.

Concordanța între rezultatele experimentale și cinetice, cu selectivitatea și indicele de selectivitate ale catalizatorilor este evidentă. Considerăm că acest mod de a aprecia calitățile practice ale diverselor categorii de catalizatori, poate fi extins și la alte reacții heterogeno-catalitice.

Aprecierea calității unui catalizator, prin determinarea randamentului maxim ce se poate obține la o singură trecere, nu justifică întotdeauna economia unui proces heterogeno-catalitic. Este deseori mai interesant să se lucreze cu catalizatori care produc la o singură trecere randamente mai mici de produs principal, dar în schimb conduc la randamente finale optime prin recircularea reactantului netransformat eliminînd în același timp la maximum reacțiile secundare succesive sau colaterale.

BIBLIOGRAFIE

1. Nicolescu I. V., Modestinu A., Revue de Chimie *I*, nr. 1, 143—154, 1956.
2. Niculescu I. V., Nicolescu-Modestinu A., Studii și Cercetări de Chimie, an *VII*, nr. 2, 305—311, 1959.
3. Balandin A. A., Masukian G. M., J.P.H. nr. 2, 207, 1946.
4. Nickels E. J., Webb A. G., Heintzelman W., Corsort B. B., Ind. Eng. Chem. *41*, 3, 563—66, 1949.
5. Boundy H. R., Boyer R., Styrene, its polymers, copolymers and derivatives. Edit. Book Division Reinhold Publ. Co. N.Y. 1952.
6. Kearby K. A., P. H. Emmett Catalysis vol. 3, cap. 10, 1955; Brooks T. B., Boord C., Kurtz S. S., Schmerling L., The chemistry of Petroleum Hydrocarbons vol. 2 cap. 10, 1958.

Universitatea „C. I. Parhon" București
Laboratorul de cataliză

IZOMERII INACTIVI AI HEXACLORCICLOHEXANULUI, MATERIE PRIMĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. N. Anghelescu

Hexaclorciclohexanul (prescurtat HCH) este un produs cu acțiune insecticidă, bine cunoscut în țara noastră. Produsul tehnic, așa cum rezultă din fabricație, se prezintă sub forma unor cristale albe cu punct de topire cuprins între 115—130°C și este un amestec de mai mulți stereoizomeri (α, β, γ, δ, ε), dintre care numai izomerul gamma are acțiune insecticidă.

Compoziția produsului tehnic este următoarea:

α = 55 — 70%
β = 5 — 14%
γ = 10 — 13%
δ = 6 — 8%
ε = 3 — 4%

Cercetătorii care lucrează în acest domeniu au fost preocupați de a găsi procedee prin care, în cursul reacției de clorurare a benzenului, să se formeze un produs cu un conținut cît mai ridicat în izomer gamma.

În ultimul timp în literatură a apărut un procedeu de laborator care lucrează în condiții speciale la temperaturi joase (—10—60°C) și în mediu de solvent (CH_3Cl, CH_2Cl_2, $C_2H_4Cl_2$, $(CH_3CO)_2O$), obținînd un produs cu un conținut în izomer gamma de 25—30% [1].

Necesitățile de produse insecticide pentru concentrate emulsionabile pe bază de HCH, care să nu aibă miros și gust sînt din ce în ce mai mari. Este necesară deci îmbogățirea izomerului gamma din produsul brut la concentrații de 35% gamma sau chiar la 99% gamma (lindan), ceilalți izomeri rămînînd disponibili pentru o altă gamă de produse chimice.

Ținînd seamă de cantitatea mare de benzen și de clor ce se pierde sub formă de izomeri inactivi, care reprezintă un reziduu de fabricație, se impune valorificarea acestor reziduuri ca materie primă pentru diferite produse necesare atît în agricultură cît și în alte ramuri ale economiei naționale.

Prelucrarea integrală a produselor obținute de la producția lindanului prezintă o mare importanță și din punct de vedere economic, prin reducerea în mod simțitor a prețului de cost al izomerului gamma.

Numărul lucrărilor din literatura de specialitate care se preocupă de valorificarea izomerilor inactivi este în continuă creștere, fapt

care arată importanţa acestei probleme pe scară mondială [2, 3].

În cele ce urmează arătăm principalele căi de utilizare a izomerilor inactivi ca materie primă în industria chimică.

Pentru sistematizare, materialul prezentat a fost împărţit pe grupe de utilizare, insistînd

Triclorbenzenul se obţine din izomerii inactivi prin metode bazice şi termice.

a) **Metoda bazică**

Prin dizolvare într-un solvent organic (alcool etilic sau izopropilic) HCH se descom-

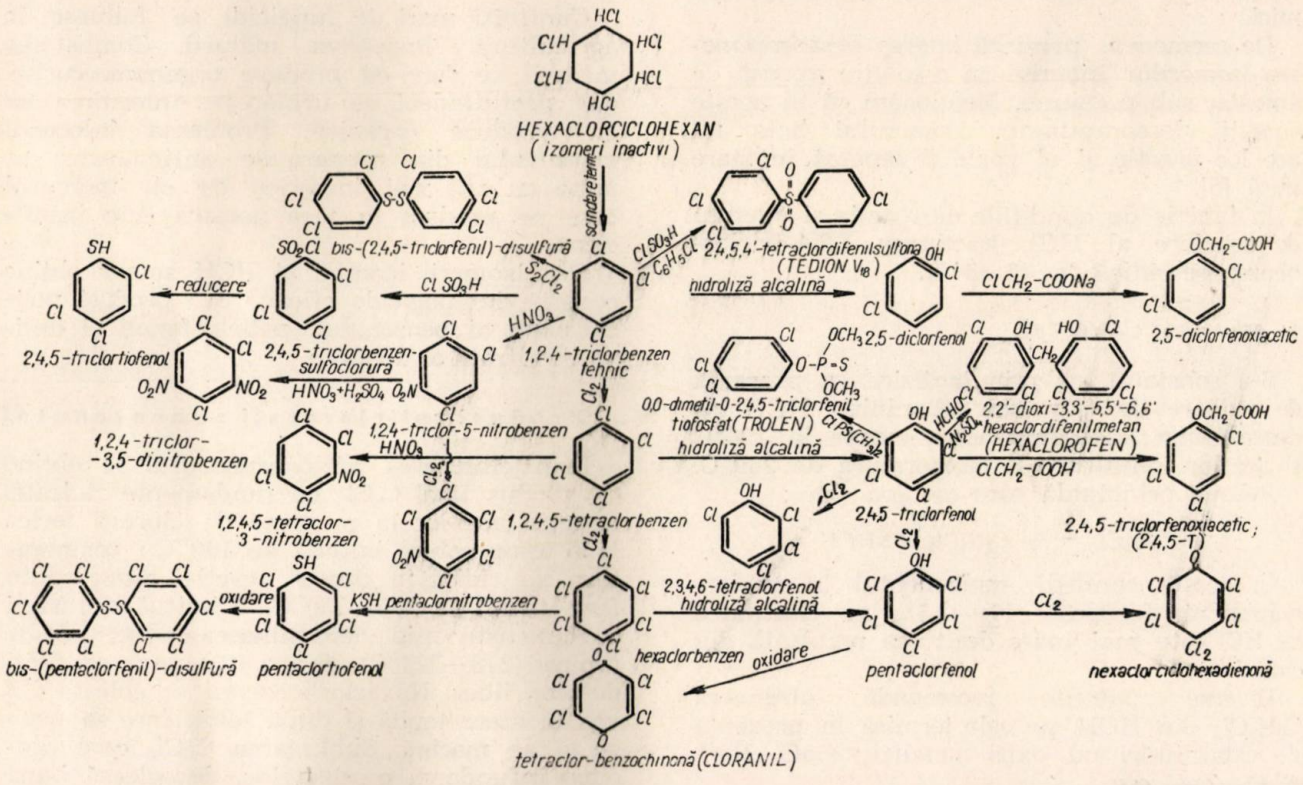


Fig. 1. Schema de prelucrare chimică a izomerilor inactivi de HCH (după F ü r s t).

asupra produselor importante ce se pot fabrica în producţia de mare tonaj ca : solvenţi, fungicide, ierbicide, insecticide şi acaricide, plastifianţi în industria cauciucului, diverse.

1. Solvenţi

S-a constatat că HCH în mediu alcalin se dehidroclorurează trecînd în triclorbenzen. Acesta a găsit întrebuinţare ca solvent organic cu punct de fierbere ridicat şi ca izolator electric, înlocuind uleiurile pentru transformatori în preparatele cunoscute sub denumirea de „Ascarel". Cantitatea cea mai mare de triclorbenzen se prelucrează mai departe pentru alte produse chimice.

Obţinerea triclorbenzenului din HCH este mai avantajoasă din punct de vedere tehnologic decît obţinerea lui din benzen, monosau diclorbenzen.

Triclorbenzenul obţinut din izomerii inactivi conţine mai puţine impurităţi decît triclorbenzenul obţinut prin alte metode, fără a cere deci o purificare specială.

pune cantitativ în mediu alcalin cu formare de triclorbenzen

$$C_6H_6Cl_6 + 3\,NaOH \longrightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

Pe baza acestei reacţii s-a propus determinarea cantitativă a sumei izomerilor de HCH atît în produsul tehnic cît şi în produsele condiţionate.

Saponificarea se termină complet în timp de două ore la temperatura de fierbere a solventului. Obţinerea $C_6H_3Cl_3$ din izomerii inactivi este posibilă şi în lipsa unui solvent organic dar cu utilizarea unei soluţii apoase de NaOH (40%) într-un mic exces, în care caz este nevoie de temperaturi mai înalte (110—120°C), iar procesul de dehidroclorurare durînd circa 4 ore.

Izomerul beta al HCH conţinut în reziduu nu este complet saponificat. Pentru accelerarea şi completarea reacţiei se lucrează de multe ori cu leşie apoasă sau cu lapte de var la temperaturi mai ridicate (pînă la 200°C) sub presiune. Triclorbenzenul format se antrenează cu vapori de apă, se separă şi se usucă. Randamentul în triclorbenzen atinge

96% în cazul folosirii leşiei de NaOH. În cazul cînd se întrebuinţează var, randamentul nu depăşeşte 75% [4].

Triclorbenzenul obţinut prin saponificarea alcalină a HCH cu scindarea a trei molecule de HCl este format dintr-un amestec de trei izomeri : 1,2,4-triclorbenzen ca produs principal, 1,2,3- şi 1,3,5-triclorbenzen în cantităţi mici.

De asemenea, prezintă interes descompunerea izomerilor inactivi cu o soluţie apoasă de amoniac sub presiune. Menţionăm că în aceste condiţii descompunerea izomerului beta nu are loc practic şi el poate fi separat în stare pură [5].

În funcţie de condiţiile de reacţie şi agentul de scindare al HCl, fracţiunea 1,2,4-triclorbenzen se ridică la 76—84%.

b) **Metoda termică**

S-a constatat că prin încălzire în prezenţă de pulbere de fier sau aluminiu, HCH se descompune ; descompunerea începe la 194°C şi are loc tumultuos la temperatura de 260°C.

Reacţia principală care are loc este :

$$C_6H_6Cl_6 \longrightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl$$

În aceste condiţii, randamentul în triclorbenzen nu depăşeşte 40—43,5% iar cantitatea de HCl este mai mare decît cea rezultată din calcul.

Diverse patente recomandă obţinerea $C_6H_3Cl_3$ din HCH pe cale termică în prezenţă de catalizatori cu oxizi metalici : CaO, BaO, Al_2O_3, ZnO etc.

Se prevede, de asemenea, drept catalizator $AlCl_3$, obţinînd randamente în triclorbezen de 80—90%.

Astfel, în laborator se poate prepara triclorbenzenul din 125 g izomeri inactivi şi 1 g $AlCl_3$ anhidră, într-un balon cu refrigerent ascendent şi o coloană de spălare a HCl. Procesul de dehidroclorurare are loc la 170°C, iar la 200—220°C triclorbezenul format, care se antrenează cu vapori de apă, începe să fiarbă. Se obţin 64 g triclorbenzen ($\eta = 82\%$). Produsul obţinut conţine 80—85% 1,2,4-triclorbenzen. Izomerul 1,3,5-triclorbenzen simetric nu a fost găsit în produsele de reacţie.

Într-un procedeu continuu de preparare a triclorbenzenului, vaporii izomerilor de HCH sînt trecuţi peste cărbune activ în prezenţă de cantităţi mici de clor care au rol de iniţiator al reacţiei.

Procedeele termice prezintă avantajul economiei de alcalii, iar HCl poate fi recuperat şi folosit pentru alte scopuri. Realizarea tehnică însă prezintă dificultăţi necesitînd materiale rezistente la acţiunea puternic corosivă a rectanţilor la temperaturi ridicate peste 300°C.

Deşi scindarea termică oferă avantaje deosebite, în unele locuri se mai lucrează după procedeul cu alcalii, cu toate că acesta prezintă dezavantajul că 50% din clorul total al HCH se pierde sub formă de clorură de sodiu.

2. Fungicide

Cantităţi mari de fungicide se folosesc în agricultură împotriva mălurii. Combaterea mălurii se face cu produse organomercurice, dar pretutindeni se urmăreşte înlocuirea lor cu produse organice. Problema înlocuirii mercurului din preparatele antimălurice se pune cu atît mai imperios cu cît mercurul care se produce în ţara noastră este insuficient.

Din izomerii inactivi ai HCH se pot obţine o serie de fungicide eficace ca : produşi policloruraţi ai benzenului, policlorfenoli şi derivaţii nitraţi ai acestora.

a) **Produşi policloruraţi ai benzenului**

Prin clorurarea triclorbenzenului se obţine ca produs final C_6Cl_6 cu randamente ridicate. Reacţia are loc în prezenţă de clorură ferică la o temperatură iniţială de 100°C ; temperatura se ridică în timpul reacţiei ajungînd în faza finală la 230—250°C. Sfîrşitul clorurării se cunoaşte prin determinarea punctului de topire (218—222°C) şi apariţia unor cantităţi de clor liber. Hexaclorbenzenul se goleşte din vas în stare topită şi după soldificare se sparge şi se macină. Sublimarea C_6Cl_6 care produce înfundarea conductelor, dereglează buna funcţionare a instalaţiei.

Cantităţile de C_6Cl_6 care se folosesc ca atare, sau pentru obţinerea pentaclorfenolului, fiind destul de mari, s-au adus îmbunătăţiri procedeului descris mai sus ; totodată s-au experimentat şi alte procedee de preparare, fie în faza lichidă sau de vapori, astfel :

Prin clorurarea triclorbenzenului în amestec cu izomerii inactivi de HCH se obţine hexaclorbenzen [7] conform reacţiilor generale :

$$C_6H_3Cl_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + 3\,HCl$$

$$C_6H_6Cl_6 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + 6\,HCl$$

$$C_6H_3Cl_3 + C_6H_6Cl_6 + 6\,Cl_2 \longrightarrow 2\,C_6Cl_6 + 9\,HCl$$

Acest procedeu este economic întrucît cantitatea de $C_6H_6Cl_6$ care ar trebui prelucrată în triclorbenzen se foloseşte în această formă reducînd astfel cheltuielile de fabricaţie.

În alt procedeu, se trec vaporii de izomeri inactivi la temperaturi de 350—600°C, în amestec cu trei moli de clor gazos, în prezenţă de clorură de cupru sau clorură ferică. HCH se descompune pînă la triclorbenzen care se clorurează la C_6Cl_6 [8], astfel :

$$C_6H_6Cl_6 \longrightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl$$

$$C_6H_3Cl_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + 3\,HCl$$

Pe lîngă C_6Cl_6 se formează produsele unei clorurări incomplete a benzenului ca tetra- şi pentaclorbenzen care sînt reintroduşi în circuit pentru o clorurare suplimentară.

Din cauză că procedeele susmenţionate, de fabricarea C_6Cl_6, folosesc cantităţi mari de clor s-au experimentat şi alte procedee care nu mai pretind clor.

Astfel, printr-o clorurare oxidativă, HCl care se scindează din molecula de HCH, se oxidează pînă la clor ca în reacţia Deacon, iar clorul format reacţionează cu triclorbenzenul pentru a da hexaclorbenzen.

Practic se trec izomerii de HCH sub formă de vapori în amestec cu oxigen sau aer printr-un reactor prevăzut cu catalizator format din clorură de cupru pe suport de bentonită la 360°C. Randamentul este de 55%. Procedeul prezintă dificultăţi datorită antrenării produselor în gazele reziduale şi înfundării conductelor cu C_6Cl_6 format [9].

Reacţiile principale care au loc sînt :

$$C_6H_6Cl_6 \longrightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl$$

$$6\,HCl + 3/2\,O_2 \longrightarrow 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

$$C_6H_3Cl_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_6 + 3\,HCl$$

Recent, au apărut în literatură procedee care oxidează HCH cu SO_2Cl_2 sau acid clorsulfonic în mediu de CCl_4 într-o autoclavă la 110°C timp de 4 ore. Randamentul este de 97% [10]. În aceste condiţii se pun probleme de coroziunea aparaturii, care sînt greu de rezolvat, cît şi îndepărtarea substanţelor nocive rezultate din reacţie.

b) **Policlorfenoli**

Pornind de la triclorbenzen, materia intermediară cea mai uşor accesibilă, se pot obţine o serie de produse fungicide pe bază de policlorfenoli, astfel :

Reacţia triclorbenzenului cu alcalii în mediu alcoolic sau numai alcalii la 180—200°C sub presiune, duce la 2,5-diclorfenol din care mai departe prin tratare cu o cantitate corespunzătoare de clor rezultă 2,4,5-triclorfenolul.

În alt procedeu, 2,4,5-triclorfenolul se obţine prin înlocuirea unui atom de clor cu grupa hidroxilică din 1,2,4,5-tetraclorbenzen prin încălzire cu o soluţie de hidroxid de sodiu în alcool metilic ; 2,4,5-triclorfenolul posedă proprietăţi fungicide excelente. El poate fi folosit ca atare fie sub forma sărurilor sale de cupru sau de zinc, pentru tratarea seminţelor de legume, leguminoase şi bumbac [2].

Prin tratarea 2,4,5-triclorfenolului la rece cu o cantitate corespunzătoare de clor se obţine 2,4,5,6-tetraclorfenolul care posedă, de asemenea, proprietăţi fungicide.

Una din importantele utilizări date izomerilor inactivi este prelucrarea lor pentru obţinerea pentaclorfenolului. Acesta poate găsi utilizări în cantităţi mari ca fungicid pentru protecţia lemnului, contra ciupercilor xilofage şi prin acţiunea sa întrece acţiunea creozotului de huilă [11].

Pentaclorfenolul 5% în motorină se foloseşte ca ierbicid total pentru combaterea buruienilor de pe terasamentele de cale ferată. În acest scop el este utilizat pe scară largă în ţara noastră.

Sarea de sodiu a pentaclorfenolului se foloseşte ca adaos conservant pentru cleiuri. În protecţia plantelor poate fi folosit cu succes ca ierbicid, şi ca defoliant în cultura bumbacului.

Pentaclorfenolul se obţine prin reacţia C_6Cl_6 la 135—140°C cu hidroxid de sodiu în metanol timp de 2 ore la 12 at. Produsul brut se prelucrează mai departe îndepărtînd metanolul prin distilare, se acidulează cu HCl şi se filtrează. Randamentul se ridică la 90% [12].

Se poate prepara pentaclorfenolul şi la presiune normală prin tratarea C_6Cl_6 cu o soluţie de alcalii în alcooli polivalenţi ca : etilenglicol, butilenglicol, glicerină etc. După acest procedeu experimentat în semiindustrial se tratează C_6Cl_6 cu hidroxid de sodiu în etilenglicol la 190°C. Se obţine pentaclorfenolul cu un randament de peste 96%.

Din reacţia pentaclorfenolului cu acid azotic fumans se obţine tetraclor-benzochinona. Se cunoaşte sub denumirea de Cloranil şi se foloseşte ca fungicid pentru tratarea seminţelor.

c) **Nitroderivaţi**

Un interes deosebit reprezintă derivaţii nitraţi ai triclorbenzenului care au însuşiri fungicide remarcabile.

Prin nitrarea 1,2,4-triclorbenzenului cu acid azotic fumans rezultă 1,2,4-triclor-5-nitrobenzen şi 1,2,4,-triclor-3,5-dinitrobenzen. Acesta din urmă şi-a găsit utilizări ca fungicid împotriva anumitor boli ale culturilor agricole.

Prin tratarea 1,2,4,5-tetraclorbenzenului cu acid azotic fumans la fierbere se obţine 1,2,4,5-tetraclornitrobenzenul, care este un fungicid folosit în agricultură şi un antigerminativ pentru combaterea încolţirii cartofilor.

Pentaclornitrobenzenul se obţine prin nitrarea triclorbenzenului, apoi se clorurează în mediu de SO_3HCl la 60—70°C, în prezenţă de iod [3]. Se foloseşte, de asemenea, ca fungicid antimăluric şi în produsele de dezinfecţie a solului.

3. Ierbicide şi stimulatori de creştere

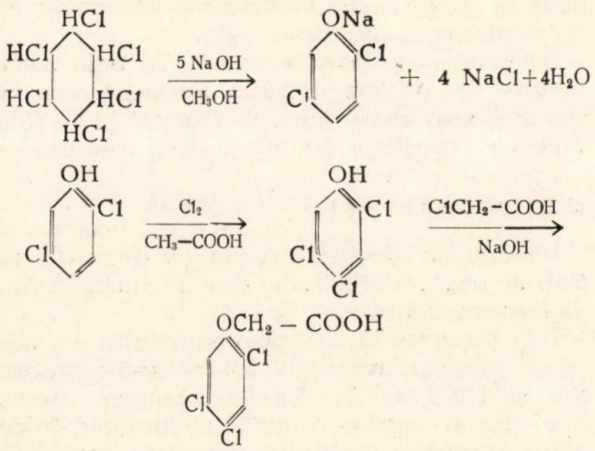
1,2,4,5-tetraclorbenzenul se obţine prin clorurarea 1,2,4-triclorbenzenului cu randament ridicat. Triclorbenzenul se clorurează la 100°C pînă cînd 30—40% trece în tetraclorbenzen. Prin răcirea amestecului de reacţie cristalizează 1,2,4,5-tetraclorbenzenul destul de

pur. Fracțiunile lichide rămase conțin pe lîngă triclorbenzenul netransformat și tetraclorbenzen. Acesta se clorurează mai departe la C_6Cl_6. Tetraclorbenzenul poate fi folosit ca ierbicid selectiv cît și pentru alte sinteze organice.

Acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic (2,4,5-T) sub formă de săruri se folosește ca stimulator de creștere în legumicultură și pomicultură. Cantități mari de 2,4,5-T sub formă de esteri se folosesc ca ierbicid selectiv foarte eficace pentru combaterea buruienilor lemnoase. Aceasta îl recomandă să fie utilizat pentru desțelenirea terenurilor agricole, a pășunilor și a suprafețelor ce urmează să fie împădurite.

Acidul 2,4,5-T se obține direct din izomerii inactivi, astfel :

Într-o autoclavă se menține la 175—178°C, timp de 6 ore un amestec format dintr-o parte izomeri inactivi de HCH, o parte NaOH, două părți apă și trei părți alcool metilic. Se obține 2,5-diclorfenolul cu un randament de 66,7%. Produsul obținut se clorurează la 20—25°C în mediu de acid acetic pînă se obține 2,4,5-triclorfenolul din care mai departe, prin condensare cu acidul monocloracetic, se obține acidul 2,4,5-T [13], conform reacțiilor :



4. Insecticide și acaride

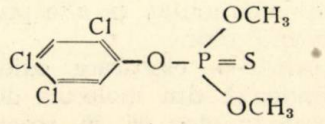
Încercarea de a „izomeriza" adică de a transforma izomerii unii în alții prin încălzire cu $FeCl_3$, $AlCl_3$ sau alți catalizatori pare destul de interesantă.

Transformarea izomerului alfa, inactiv ca insecticid, în izomer gamma ar fi prima și cea mai simplă posibilitate de a reda în folosință cantități însemnate de HCH ca substanță activă.

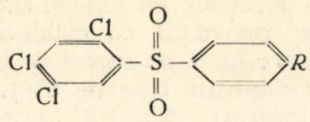
S-a constatat că gradul de transformare a izomerilor inactivi, în special a izomerului alfa, în izomeri activi este foarte mic. De altfel, este puțin probabil ca prin mijloace termice să se poată ajunge la procedee economice de obținerea izomerului gamma pe această cale.

Sub denumirea de Trolen se cunoaște un produs organo-fosforic (*o,o*-dimetil-*o*-2,4,5-triclorfenil tiofosfat), folosit ca insecticid sistemic cu eficacitate ridicată contra viermilor intestinali la vite, a muștelor și a gîndacilor negri [14].

Trolenul corespunde formulei structurale :



Pornind de la triclorbenzen s-au sintetizat diferite tipuri de compuși cu formula generală :



în care *R* poate fi Cl, H, CH_3NO_2, folosiți ca acaricide.

Din această serie s-au remarcat 2,4,5-triclordifenilsulfona și 2,4,5,4-tetraclordifenilsulfona. Aceasta a dat imbold cercetărilor de a prepara un număr mare de difenilsulfone substituite și de a stabili proprietățile lor acaricide și insecticide.

Sub denumirea Tedion-V_{18} se fabrică produsul 2,4,5,4-tetraclordifenilsulfona.

Are acțiune contra ouălelor și larvelor de păianjen, dăunători în pomicultură, viticultură și legumicultură. Nu este toxic pentru animalele cu sînge cald.

5. Plastifianți în industria cauciucului

Dezvoltarea pe care o va cunoaște industria cauciucului în țara noastră va asigura un larg debușeu produselor plastifiante obținute din prelucrarea izomerilor inactivi.

Renocitul (2,4-diclortiofenol) se obține din triclorbenzen și este un accelerator pentru vulcanizarea cauciucului [2].

Din reacția triclorbenzenului cu S_2Cl_2 în raport de 2/1 în prezență de fier la 70—90°C se obține bis-(2,4,5-triclorfenil)-disulfura. În R. Cehoslovacă se utilizează cantități mari ca plastifiant și regenerator pentru cauciucul natural și sintetic [3].

Pentaclortiofenolul se prepară prin clorurarea 2,4-diclortiofenolului sau pornind de la hexaclorbenzen. Se folosește, de asemenea, ca platifiant pentru cauciuc.

6. Diverse

Pe lîngă utilizările industriale date izomerilor inactivi de HCH, literatura citează și numeroase alte încercări de valorificare.

Prin amestecarea izomerilor inactivi cu Al sau Zn se formează așa numitul amestec Berger, care prin ardere produce o puternică degajare de fum. În afară de scopurile piro-

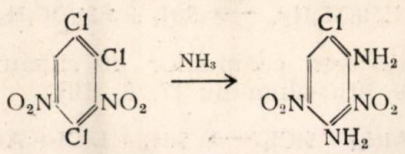
tehnice restrînse, astfel de amestecuri pot servi pentru producerea de ceață pentru protejarea recoltelor împotriva brumei și a înghețului.

Prin dehidroclorurarea izomerilor inactivi cu baze organice slabe ca formaldehida, acetanilida, piridina se formează pe lîngă triclorbenzen, *o*-1,3,4,5,6-pentaclorciclohexenă-1. La descompunera termică a reziduurilor de HCH se obțin în condiții determinate pentaclorciclohexene. Această substanță, datorită legăturii duble, poate avea importanță pentru alte reacții chimice.

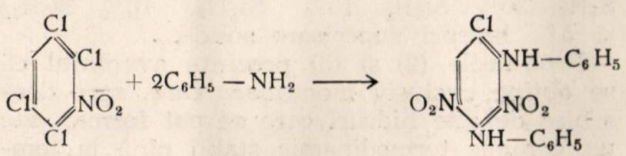
Proprietatea importantă de reacție a grupei nitro și a clorului în derivații nitrați ai triclorbenzenului permite o largă întrebuințare a lor pentru sinteza celor mai variate produse. Prin reducere, nitroderivații trec în aminele respective astfel :

$$C_6H_2Cl_3NO_2 + 6H \longrightarrow C_6H_2Cl_3NH_2 + 2H_2O$$

Prin trecerea NH_3 gazos în soluție benzenică sau alcoolică a 1,2,4-triclor-3,5-dinitrobenzenului se obțin cristale aciculare de culoare oranj de 1-clor-2,4-diamino-3,5-dinitrobenzen :



Triclordinitrobenzenul reacționează și cu aminele aromatice, în special cu anilina, obținînd 1-clor-2,4-difenilamino-3,5-dinitrobenzen, astfel :



Prin condensarea 2,4,5-triclorfenolului cu formaldehida în prezență de acid sulfuric la 0-5°C se obține 2,2′-dioxi-3,3′,5,5′,6,6′,-hexaclordifenilmetan, care este cunoscut sub denumirea de „Hexaclorofen" folosit ca excelent bactericid [3].

Din izomerii inactivi ai HCH se mai pot obține încă alte numeroase combinații organice ale sulfului, ca : tioeteri, esteri, sulfamide care însă nu au găsit utilizări.

Prin clorurarea policlorfenolilor ușor accesibili astăzi din izomerii inactivi de HCH, în anumite condiții de reacție se obțin policlorciclohexanone și policlorciclohexadienone.

În țara noastră se produc cantități însemnate de HCH, asigurînd astfel agricultura cu mijloace pentru combaterea dăunătorilor. Producția de HCH continuă să crească la uzinele existente și se prevăd cantități mari la uzinele noi. În fabricația curentă se produc cantități însemnate de izomeri inactivi al căror tonaj se va mări considerabil.

Din izomerii inactivi de HCH se va asigura producția de hexaclorbenzen necesar agriculturii împotriva mălurii și producția de pentaclorfenol pentru impregnarea traverselor și ca ierbicid total folosit la căile ferate.

Analiza succintă a posibilităților pe care le oferă industriei chimice valorificarea izomerilor inactivi ai HCH, impune un studiu tehnico-economic amănunțit care să recomande realizarea industrială a produselor celor mai interesante pentru țara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. Bissinger E. W., Dehn C. Fr., Kamen J. A., Ind. Eng. Chem. 4, p. 523, 1959.
2. Bezobrazov N. I., Molceanov V. A., Gar A. K., Hexacloran, Moscova, 1958.
3. Furst H., Dietz J. H., Chemische Technik, 11, p. 657—661, 1957.
4. * * *, Pat. U.R.S.S. nr. 72720—1948 — Bezobrazov N. I., Molceanov V. A., Stronghin M. G.
5. * * *, Pat. U.R.S.S. nr. 76278—1949 — Bezobrazov N. I., Molceanov V. A.
6. * * *, Pat. U.R.S.S. nr. 104226—1956 ; C.A. 12, p. 8786a, 1957.
7. * * *, Pat. ger. nr. 879836—1953 ; C.A. 15, p. 105701, 1955.
8. * * *, Pat. U.R.S.S. nr. 113133—1958 ; C.A. 5, p. 4205h, 1959.
9. * * *, Pat. ger. nr. 1005051—1957 ; C.A. 18, p. 17054c, 1959.
10. * * *, Pat. ger. nr. 955231—1957 ; C. A. 13, p. 12235h, 1959.
11. Vintilă E., Papadopol E., Academia R.P.R., Buletin științific, Secția științe biolog. Tom. III, nr. 2, p. 317, 1951.
12. Troitskii V. M., Voronina A., Org. Chem. Ind. (U.R.S.S.) 1940. C.A. nr. 35, p. 3989d, 1941.
13. * * *, Pat. japon nr. 2672—1951 ; C.A. 10, p. 4911d, 1953.
14. Donald D., Collister M., Oyen F., Agricultural and Food Chemistry, 10, p. 689, 1959.

Se va asigura treptat producerea în țară a elementelor de automatizare, în special a celor electronice, folosind în largă măsură semiconductorii ; se va organiza o întreprindere specializată, în automatizare, avînd un profil complex de cercetare, proiectare și montaj.

(Din Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960–1965 și pentru programul economic de perspectivă).

CERCETĂRI PENTRU OBȚINEREA SILICIULUI DE MARE PURITATE PENTRU SEMICONDUCTOARE

Nota I

OBȚINEREA BARELOR DE SILICIU FĂRĂ BOR DIN TETRACLORURA DE SILICIU ȘI HIDRURA DE LITIU-ALUMINIU *)

P. Roman și Gh. Mózes

Metoda de preparare a siliciului din silani, se dezvoltă din ce în ce mai mult pentru dispozitive semiconductoare cu performanțe ridicate datorită avantajelor esențiale pe care le prezintă față de alte metode.

În majoritatea procedeelor [1] siliciul se obține prin reducerea halogenurilor de siliciu cu metale sau hidrogen și astfel puritatea siliciului este determinată de puritatea reactanților. Deoarece, cum este cazul reducerii tetraclorurii de siliciu cu vapori de zinc, clorurile de Cd, Pb, Sn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Ag, Sb, Bi, Hg, As, Au pot fi reduse de vaporii de zinc la temperatura de lucru, impurificînd siliciul, reactanții trebuie purificați în prealabil la o puritate similară cu puritatea siliciului care trebuie obținut.

Dificultăți apar la procedeele de reducere și datorită corozivității reactanților și a produselor secundare, care pot reacționa cu materialele de construcție ale aparaturii.

Un alt inconvenient important la metodele de reducere este dificultatea îndepărtării borului [2,3]. Aceasta este o operație dificilă, atît la prepararea cît și la purificarea zonală a siliciului, datorită coeficientului său mare de distribuție (0,8).

Obținerea siliciului din silani, studiată în scopul aplicării la prepararea siliciului pentru dispozitive cu semiconductoare, de Wilson, Creșevnicova [4] și alții [5] prezintă avantajul că, în faza de obținere a siliciului se introduce un singur component gazos, silanul, care poate fi purificat mai eficace decît produsele cu punct de fierbere ridicat, cum este cazul $SiCl_4$, Zn sau SiI_4.

De asemenea, la această metodă nu apar dificultăți în legătură cu materialele de construcție ale aparaturii, întrucît silanul și hidrogenul sînt gaze nereactive.

Procedeele cele mai importante pentru prepararea silanului se pot împărți în trei categorii :

1. Descompunerea siliciurilor cu acizi [6], cum ar fi cazul descompunerii siliciurii de Mg cu HCl :

$$Mg_2Si + 2\,HCl \longrightarrow SiH_4 + MgCl_2$$

2. Disproporționarea silanilor substituți, de exemplu, disproporționarea trietoxisilanului [4] :

$$4\,HSi(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{Na} SiH_4 + 3\,Si(OC_2H_5)_4$$

3. Reducerea compușilor de siliciu cu hidrură de litiu-aluminiu [7, 8, 18] :

$$Li[AlH_4] + SiCl_4 \longrightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

În reacțiile de primul tip [5] siliciura nu are o compoziție omogenă și din această cauză se obține un amestec de silani foarte nestabili și explozivi, cum este cazul hidrolizei cu o soluție de HCl, cînd se obține numai 25% silan, compus dintr-un amestec de 40% SiH_4, 30% Si_2H_6, 15% Si_3H_8, 10% Si_4H_{10} și 5% hidruri superioare solide.

Procedeele (2) și (3) prezintă avantajul că se obține exclusiv monosilan, care, spre deosebire de alte hidruri care se pot forma, este un compus termodinamic stabil pînă la temperatura de 400—500°C, cu punctul de topire —184°C și punctul de fierbere —112°C, avînd o structură tipică covalentă și se poate purifica relativ ușor.

La procedeul cu $Li[AlH_4]$ [1,8], borul care formează hidrură cu caracteristici apropiate de monosilan, se îndepărtează în anumite condiții din materia primă formînd combinații complexe cu $Li[AlH_4]$ chiar la prepararea silanului.

Borul se găsește în tetraclorură de siliciu sub formă de BCl_3 și dacă se folosește un exces de $Li[AlH_4]$ față de $SiCl_4$, atunci se formează cu BCl_3, o combinație complexă stabilă, cu structură ionică greu volatilă, care

*) Lucrarea a fost prezentată la consfătuirea „*Semiconductoarele și aplicațiile lor*" din 9—11 decembrie 1959.

nu este antrenată de silan. Reacţia care are loc este :

$$Li[AlH_4] + BCl_3 \longrightarrow Li[BH_4] + AlCl_3$$

În cazul în care $SiCl_4$ conţinînd BCl_3, este în exces faţă de Li $[AlH_4]$, borohidrura de litiu formată reacţionează cu BCl_3 cu formare de boran :

$$3\,Li[BH_4] + BCl_3 \longrightarrow 3\,LiCl + 2\,B_2H_6$$

În acest caz, B_2H_6 format este antrenat de silan şi se descompune împreună cu acesta, impurificînd siliciul cu bor.

Importanţa principală a acestui procedeu constă tocmai în simplificarea purificării înaintate a siliciului de bor, fără să fie necesară introducerea unei faze speciale de purificare eliminînd greutăţile întîmpinate la îndepărtarea borului din siliciu prin topire zonală.

Procesul de obţinere a silanului prin reducerea $SiCl_4$ cu Li$[AlH_4]$ este avantajos datorită faptului că necesită cantităţi mici de reactanţi, iar reacţia are loc cu un randament ridicat; astfel pentru 28 g Si se utilizează 38 g Li $[AlH_4]$ şi 170 g $SiCl_4$, randamentul reacţiei fiind aproape cel teoretic.

Descompunerea silanului se poate face pe fir de tantal sau alt suport inert încălzit la 500—1 100°C, luînd forma firului sau a suportului pe care se depune. Cercetări recente [1] au arătat posibilitatea de a se obţine direct monocristale de siliciu, chiar în faza de depunere a siliciului din silani, folosind o formă specială de încălzire prin înaltă frecvenţă. Procedeul acesta permite depunerea siliciului pe un electrod de siliciu şi elimină posibilitatea difuzării elementelor din tantal în cazul cînd acesta se foloseşte drept suport. Din literatura studiată, rezultă că folosindu-se acest procedeu se pot obţine monocristale de siliciu de puritate avansată şi cu o viaţă a purtătorilor de sarcini de o milisecundă, acesta fiind un progres evident. Reacţia are loc aproape total din această cauză, randamentul întregului procedeu rămîne convenabil.

Rezultă deci, că avantajele principale ale acestui procedeu constă în randamentul mare, consumul mic de reactivi şi posibilitatea reţinerii borului chiar în procesul de preparare a silanului.

Adaptarea acestui procedeu este condiţionat de producţia hidrurii de litiu-aluminiu care în prezent este un material deficitar. Din această cauză, problema cea mai importantă care s-a pus la aplicarea acestui procedeu pentru obţinerea siliciului de mare puritate, a fost prepararea Li $[AlH_4]$ pornind de la materiale uşor accesibile, cum ar fi Li_2CO_3.

În acest sens fazele procedeului aplicat sînt arătate schematic în fig. 1.

Obţinerea materiilor prime

Tetraclorura de siliciu a fost preparată într-o staţie pilot realizată la I.C.E.T. şi descrisă într-o lucrare anterioară [9].

Pentru prepararea Li $[AlH_4]$ s-a plecat de la Li_2CO_3, urmînd succesiv toate fazele.

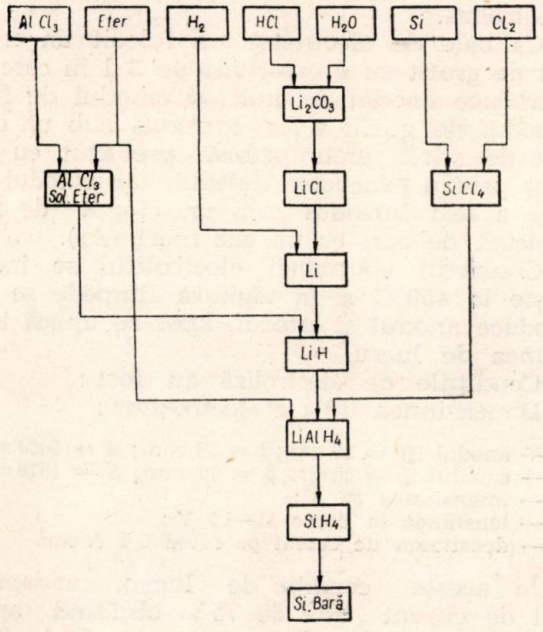


Fig. 1.

1. **Prepararea litiului**

În literatură [10, 12] sînt indicate două procedee mai importante pentru obţinerea litiului metalic :

a) reducerea sărurilor de litiu prin metalurgia sub vid ;

b) electroliza topiturii de LiCl.

Din încercările efectuate cu metoda metalurgiei sub vid a rezultat că aceasta prezintă dezavantajul că pe de o parte, viteza de reacţie este mică iar pe de altă parte, aparatura este puternic corodată la temperatura de lucru şi din această cauză s-a adoptat procedeul electrolitic.

În literatură se arată că nu este avantajos să se lucreze cu electrolit de LiCl pur, deoarece punctul de topire al acestuia este ridicat (600°C) şi litiul se poate aprinde mai uşor. Din această cauză se recomandă introducerea unui fondant, cel mai utilizat fiind KCl, în diferite proporţii.

S-a lucrat cu un amestec de LiCl şi KCl în raport de greutate 1/1 avînd temperatura de 450°C la care se poate evita aprinderea litiului. În această ipoteză corodarea băii este mai mică şi litiul obţinut se impurifică relativ puţin cu potasiu.

Clorura de litiu s-a obținut prin tratarea Li_2CO_3 cu HCl de sinteză, evaporare la sec și completarea deshidratării la 180°C. Înainte de uscare, soluția de LiCl se filtrează de impuritățile solide.

Înainte de începerea electrolizei, clorurile de litiu și potasiu se usucă la 250—300°C timp 3—4 ore iar apoi se introduc în celula de electroliză.

Ca baie de electroliză s-a folosit un creuzet de grafit cu o capacitate de 3 l în care se introduce anodul de grafit și catodul de fier. Anodul de grafit a fost introdus sub un clopot de sticlă greu fuzibilă, prevăzut cu un ștuț pentru evacuarea clorului, iar catodul de fier a fost introdus sub un clopot de fier evacuat de aer, cu un gaz inert (Ar).

Creuzetul conținînd electrolitul se încălzește la 450°C și în topitura limpede se introduce anodul și catodul, apoi se aplică tensiunea de lucru.

Condițiile de electroliză au fost :

Dimensiunea utilă a electrozilor :

— anodul $\phi = 20$ mm; $l = 80$ mm; $S = 5024$ mm^2;
— catodul $\phi = 20$ mm; $l = 50$ mm; $S = 1570$ mm^2;
— intensitatea 85 A ;
— tensiunea la borne 11—12 V ;
— densitatea de curent pe catod 5,4 A/cm^2.

În aceste condiții de lucru, randamentul de curent este de 75% obținînd aproximativ 16,6 g Li/h față de 22,1 Li/h, calculat teoretic. În timpul electrolizei, litiul, care se colectează în clopotul de fier de la catod, se acoperă cu un strat de cloruri, fiind astfel protejat de oxidare. Periodic, litiul topit se scoate cu o lingură de fier perforată, care lasă să se scurgă numai electrolitul topit și se introduce într-un recipient cu ulei cu punct de fierbere ridicat.

2. Obținerea hidrurii de litiu

Hidrura de litiu se obține după Albert [11, 12] prin hidrogenarea directă a litiului topit la temperaturi cuprinse între 450—700°C.

Reacția de hidrogenare este exotermă, $Li + {}^1/_2H_2 \rightarrow LiH + 21600$ cal/g.

Reacția decurgînd cu viteză maximă la 650—700°C peste care începe descompunerea LiH. La această temperatură are loc hidrogenarea completă, deoarece LiH avînd densitatea mai mare și fiind lichidă se depune la fundul dispozitivului, permițînd astfel ca întreaga cantitate de litiu să fie hidrogenată.

LiH obținută prin acest procedeu este o masă compactă foarte dură, care pentru a fi utilizată trebuie măcinată foarte fin în mori cu atmosferă protectoare.

Lucrările efectuate de Novotny [13] au fost îndreptate în direcția obținerii LiH, sub formă de pulbere, prin hidrogenarea amalgamului de litiu. Conținutul de litiu al amalgamului este sub 0,05% și deci, sînt necesare cantități mari de mercur. Acesta este dezavantajul metodei.

Un alt procedeu [14] care prezintă interes, constă în reducerea Li_2O cu Mg în curent de hidrogen la 900°C.

În acest mod se obține LiH amestecat cu MgO din care se obține direct Li $[AlH_4]$, prin tratarea amestecului de reacție cu soluție eterică de $AlCl_3$ în mediu de eter.

Dezavantajul metodei constă în dificultățile întîmpinate la obținerea Li_2O prin descompunerea termică a Li_2CO_3 sub vid. În încercările noastre am adoptat hidrogenarea litiului. Pentru hidrogenare, s-a folosit un cuptor de vid prevăzut cu încălzire interioară, care permite ridicarea temperaturii pînă la 700°C și răcirea exterioară a pereților cu apă. Cuptorul s-a etanșat cu garnituri de cauciuc și s-a prevăzut cu supapă de mercur care permite realizarea succesivă a unei suprapresiuni de 200 mm Hg și vid de 1 mm Hg.

Înainte de hidrogenare se curăță suprafața litiului pentru a îndepărta crusta de oxizi și se spală cu eter uscat pentru eliminarea urmelor de ulei. Litiul se introduce în nacelă împreună cu o cantitate de eter care previne oxidarea. După etanșarea instalației, se evacuează aerul pînă la o presiune reziduală de 1 mm Hg și se spală instalația cu un curent de H_2.

Se încălzește cuptorul astfel ca în două ore să ajungă la 690°C și se menține constant la această temperatură introducîndu-se hidrogen pînă la hidrogenarea completă. Se răcește la temperatura camerei și se demontează instalația în curent de N_2 sau Ar uscat.

Hidrogenarea este practic totală, obținîndu-se din 25 g Li, 28 g LiH de culoare albă albăstruie, sub formă de blocuri dure. Instalația permite hidrogenarea a 0,5 kg Li.

3. Prepararea hidrurii de litiu-aluminiu

Hidrura de litiu-aluminiu studiată de Schlezinger și Finholt [15], a căpătat o mare importanță în sinteza organică cît și anorganică, fiind un reductor energic și selectiv cu conținut mare de hidrogen activ.

Pentru prepararea Li $[AlH_4]$ în literatură [16, 17] sînt indicate două procedee : 1) reacția în soluție eterică dintre LiH și $AlCl_3$ și 2) reacția dintre LiH și $AlBr_3$, tot în mediu de eter. La reacția dintre LiH și $AlCl_3$ se formează Li $[AlH_4]$ solubilă în eter și LiCl insolubilă, conform reacției :

$$4\,LiH + AlCl_3 \longrightarrow Li[AlH_4] + 3\,LiCl$$

Această reacție are loc în mod normal, dacă se adaugă inițial o cantitate mică de Li $[AlH_4]$ ca amorsant, altfel reacția se declanșează cu întîrziere și decurge exploziv.

Un incovenient al acestei reacţii este că rezultă LiCl insolubilă în eter, care se depune pe particulele de LiH împiedicînd progresarea reacţiei. Din acest motiv LiH folosit trebuie să fie fin măcinat şi în exces de 50% faţă de $AlCl_3$.

În cazul cînd se foloseşte un exces de $AlCl_3$ faţă de LiH, atunci Li $[AlH_4]$ care se formează iniţial reacţionează cu excesul de $AlCl_3$, conform reacţiei :

$$3\,Li[AlH_4] + AlCl_3 \longrightarrow 4\,AlH_3 + 3\,LiCl$$

iar AlH_3 format, fiind nestabil se descompune.

Din datele cunoscute [15], rezultă că folosind procedeul de obţinere Li $[AlH_4]$ din LiH şi $AlCl_3$, randamentul maxim care se poate obţine este de 87% faţă de $AlCl_3$.

La al doilea procedeu pentru prepararea Li $[AlH_4]$ propus de Wiberg, se porneşte de la LiH şi $AlBr_3$, evitînd deficienţele metodei precedente, deoarece din reacţie se obţine LiBr şi Li $[AlH_4]$ solubile în eter şi nu necesită adăugarea amorsantului şi măcinarea LiH, iar randamentul reacţiei este de peste 95%. Totuşi, $AlBr_3$ fiind o substanţă mai puţin accesibilă pentru o producţie industrială, s-a ales folosirea $AlCl_3$.

Pentru prepararea Li $[AlH_4]$ se face mai întîi soluţia eterică de $AlCl_3$ (71 g $AlCl_3$ + 300 ml eter) care se filtrează pentru îndepărtarea impurităţilor insolubile. Se introduce în balonul de reacţie LiH fin măcinat, o cantitate mică de Li $[AlH_4]$ ca amorsant şi eter anhidru. Se agită şi se adaugă încet soluţia eterică de $AlCl_3$, se lasă amestecul 24 h pentru desăvîrşirea reacţiei, se filtrează LiCl rezultată din reacţie şi LiH nereacţionată, se spală de cîteva ori cu eter, apoi se îndepărtează eterul prin distilare şi se usucă Li $[AlH_4]$ prin încălzire în vid la 80°C.

S-a obţinut Li $[AlH_4]$ sub formă de pulbere albă cu randament de 71% faţă de $AlCl_3$.

Prepararea siliciului din tetraclorură de siliciu şi hidrură de litiu-aluminiu

Prepararea silanului se face introducînd $SiCl_4$ în soluţie eterică de Li $[AlH_4]$ în exces de 10% faţă de $SiCl_4$:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \longrightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

SiH_4 degajat este trecut printr-un refrigerent cu apă pentru a refluxa eterul antrenat, apoi prin trei capcane răcite la —80°C, pentru a reţine urmele de eter şi eventualele impurităţi antrenate care se condensează la această temperatură. Capcanele sînt legate la celula de descompunere, prevăzute cu filament de tantal avînd formă de tub cu diametrul de 2 mm, grosimea pereţilor de 0,45 mm, lungimea de 220 mm, încălzit la 1 000°C, unde are loc descompunerea termică a SiH_4 :

$$SiH_4 \xrightarrow{1\,000°C} Si + 2H_2$$

Silanul nedescompus este trecut printr-un tub de cuarţ încălzit la 1 000°C, pentru a evita evacuarea lui în atmosferă.

Pe filamentul de tantal s-a obţinut un depozit omogen de siliciu avînd forma unei bare cu diametrul de 8 mm şi lungimea de 170 mm (fig. 2).

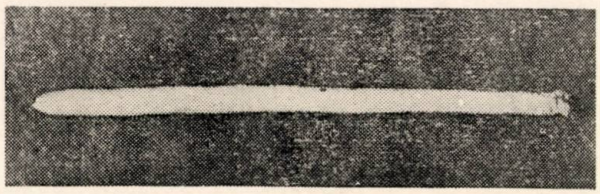


Fig. 2.

Dimensiunile barei obţinute sînt corespunzătoare pentru folosirea ei direct în instalaţiile pentru obţinerea monocristalelor.

Din 145 g $SiCl_4$ (care conţine urme de B,Al,Cu la analiza spectrală) şi 42 g Li $[AlH_4]$ (cu activitate de 85%) s-au obţinut în total 22,5 g siliciu cu randament de 94% faţă de $SiCl_4$, iar Li $[AlH_4]$ a fost introdus în exces de 10%.

În siliciul obţinut la analiza spectrală s-au identificat urme de Cu, Mg, Al care se datoresc probabil difuziei acestora din filamentul de tantal care conţine Cr, Mn, Cu, Mo, Mg, Al, Fe, Pb, Ni.

După cum s-a prevăzut prin considerentele anterioare, în siliciul obţinut nu s-a identificat prezenţa borului la analiza spectrală. Siliciul obţinut urmează să fie prelucrat în vederea obţinerii monocristalului.

Din lucrările efectuate rezultă următoarele concluzii :

1. Fazele procesului decurg cu randamente ridicate şi este posibilă recircularea litiului, a solvenţilor şi KCl, astfel încît se consumă numai $SiCl_4$, $AlCl_3$ şi H_2.

2. Cu această metodă se pot obţine bare de siliciu de mare puritate.

3. Metoda permite obţinerea siliciului fără bor, fără a fi necesară o purificare specială a materiilor prime.

Într-o lucrare viitoare, se va expune detailat procesul tehnologic de obţinere a siliciului prin această metodă şi rezultatele obţinute pe monocristale precum şi depunerea siliciului prin încălzire cu înaltă frecvenţă.

BIBLIOGRAFIE

1. Wilson J. M., Progres în semiconductors, vol. 3, p. 40, London Heywood Company LTD, 1958 ; Research, vol. *XII*, nr. 3, p. 91—96, 1959.
2. Theurer H. C., J. of Metals N. Y. 8, 1316, 1956.
3. Matare H. F., Elektronische Rundschau 10, 293, 1957.
4. Creşevnicova S. I., Pocrovski I. E., Rumianţeva E. I., J. T. E. *XXVII* 1645, 1957.

5. Thorpes, Dictionary of applied chem. X, 733, 1952.
6. Muratsch N. N., Chemische Tehnik, *10*, 3, 160, 1958.
7. Finholt A. E., Baud A. C., Wilzbach K. şi Schlesinger H. I., J. Amer. Chem. Soc. *69*, 1199, 1947.
8. Creath Mc. Jack, Wilson J. M., London D.A.S. 1022, 197, kl 121, von 2(8) 1956, veroff 9.1, 1958.
9. Mozes G., Fugaru C., Grigorovici E., Staţie pilot pentru prepararea siliciului prin metoda $SiCl_4$ — Zn, Sesiunea Ştiinţifică ICET 1959.
10. Hader R., Nielson R. şi Here M., Ing. Eng. Chem. *43*, 12, 2636, 1956.
11. Albert Ph., Mahe I., Bull. Soc. Chem. France 1165—1167, 1950.
12. Kliucinkov N., Manual de sinteză anorganică, Moscova, 1953.
13. Novotny I. şi Novotna M., Collection Czechoslov. Chim. comun, vol. *24*, 1959.
14. Roginscaia E. V., Uspechi Himi 1, 21, 1952.
15. Finholt A. F., Baud A. C., Wilzbach K. şi Schlesinger H. I., J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2692—2696, 1947.
16. Miheeva V. N., Fedneva E., Jurn. Neorg. Himi 2240, 1956.
17. Mirovici V., Mihailovici M., Alumohidrura de litiu şi folosirea ei în chimia organică, Moscova, 1957.
18. Saşkov M. I., Metalurgia semiconductoarelor, Moscova, 1960.

SILICIU DE MARE PURITATE PENTRU SEMICONDUCTOARE ÎN FORMĂ DE BARE ŞI GRANULE PRIN DESCOMPUNEREA SILANILOR*)

Nota a II-a

Ing. Fl. Nicolau, chim. Gh. Mózes şi chim. E. Grigorovici

Odată cu folosirea pe scară din ce în ce mai largă a dispozitivelor cu semiconductoare s-a pus în electronică şi electrotehnică problema obţinerii materialelor semiconductoare cu înalte calităţi electrice, prin procedee chimice şi fizice. Siliciul folosit la fabricarea acestor dispozitive necesită o puritate avansată. Spre deosebire de Ge, la care purificarea fizică este hotărîtoare şi poate suplini unele deficienţe şi greutăţi ale purificării chimice, la Si purificarea chimică este esenţială din punct de vedere al calităţii semiconductorului. Ponderea mare ce revine purificării chimice a Si nu se datoreşte uşurinţei de purificare pe cale chimică a Si comparativ cu Ge, ci posibilităţilor limitate de purificare fizică. Această limitare provine atît din faptul că nu se cunoaşte un material de creuzet care să nu contamineze Si la tragerea de bare din topitură cît îşi din cauza coeficienţilor mari de repartiţie ai B şi P, care micşorează posibilităţile de purificare prin topire zonală [1]. Deoarece rezultatul final al purificării fizice depinde esenţial de purificarea chimică, acesteia îi revine sarcina obţinerii unui material cu un conţinut minim de impurităţi.

În acest scop, procedeul obţinerii siliciului prin descompunerea termică a silanului corespunde în mai mare măsură decît celelalte metode, care obţin siliciul prin reducerea cu vapori de Zn a $SiCl_4$ la 950°C, prin descompunerea termică sau reducerea cu hidrogen a SiJ_4 la 1 000°C sau prin disproporţionarea $SiCl_2$ în Si şi $SiCl_4$ la 1 200°C. Avantajele acestei metode se pot rezuma la următoarele [1,2,3] :

1. Silanul fiind o combinaţie covalentă gazoasă, termodinamică stabilă cu p.t. = —184°C şi p.f. = —112°C se poate purifica mai bine decît un produs lichid sau un solid ca $SiCl_4$, SiJ_4 sau Zn.

2. În cursul preparării silanului, numărul de impurităţi volatile care-l pot însoţi este redus.

3. Siliciul se obţine dintr-un singur reactant. Pentru a obţine un siliciu de o anumită puritate, reactanţii trebuie aduşi la puritate de semiconductor. Astfel reducerea $SiCl_4$ cu Zn necesită un Zn purificat prin topire zonală, iar reducerea SiJ_4 cu H_2 necesită SiJ_4 purificată prin topire zonală.

4. Aparatura servind la descompunerea silanului este uşor de construit din materiale uzuale deoarece hidrogenul şi silanul sînt gaze nereactive faţă de aceste materiale.

5. Silanul se descompune la presiune atmosferică total în Si şi H_2 şi din punct de vedere economic este avantajos (din 32 g silan se obţin 28 g Si).

6. Spre deosebire de reducerea $SiCl_4$ cu Zn sau reducerea SiJ_4 cu H_2 la care reacţia are loc în volum, descompunerea termică a silanului are loc pe suprafaţa fierbinte ; depozitul de Si luînd forma suprafeţei există posibilitatea obţinerii de bare de siliciu.

*) Comunicare făcută la Consfătuirea „*Semiconductoare şi aplicaţiile lor*" din 9–11 decembrie 1959.

Procedeul de obținerea silanului

Metodele care au găsit aplicare pentru obținerea silanului ca material pentru siliciul de mare puritate sînt : metoda reducerii $SiCl_4$ cu $LiAlH_4$ după A. E. Finholt și metoda pornind de la $HSiCl_3$ [2]. În cursul acestei lucrări s-a pornit de la $HSiCl_3$ deoarece această cale, pe lîngă faptul că asigură același ordin de puritate, are avantajul de a folosi materii prime ieftine, ușor accesibile și ușor de mînuit. Metoda aceasta a fost studiată în două variante : una prin trecerea $HSiCl_3$ în SiH_4 și alta prin descompunerea termică directă a $HSiCl_3$ sau reducerea cu hidrogen [3].

Prepararea și purificarea triclorsilanului

$HSiCl_3$ a fost preparat pentru prima oară de Buff și Wöhler în anul 1857 prin încălzirea Si într-un curent de HCl gazos uscat. Combes îl prepară trecînd HCl gaz peste siliciură de cupru, Gattermann folosește siliciura de magneziu, Kahler folosește ferosiliciu, Stock și Zeidler [4] siliciura de cupru. Kraus și Nelson folosesc metoda lui Kahler trecînd HCl gazos uscat peste ferosiliciu la 280—300°C și obțin 75% $HSiCl_3$ și 25% $SiCl_4$. Broth și Stillwell folosesc siliciură de cupru obținută prin sinterizarea amestecului de praf de cupru cu siliciu la 900°C în curent de hidrogen la o temperatură de reacție de 380°C, conținutul în $HSiCl_3$ fiind de 80%. Whitmore și Pietsusza — Sommer [5] folosesc ferosiliciu 90% și o temperatură de 290—310°C si obțin un continut de 70—77% $HSiCl_3$. Ei folosesc un tub de reacție orizontal cu dimensiunile 450×30 mm ϕ și un debit de HCl de 14—20 l/h. În decurs de 60 h obțin 1 400 g $HSiCl_3$ brut si izolează 1 050 g $HSiCl_3$ pur.

Experiențele cercetătorilor amintiți au arătat că ridicarea temperaturii și creșterea debitului de HCl duc la scăderea bruscă a conținutului de $HSiCl_3$ la 30%, iar conținutul maxim de $HSiCl_3$ se obtine numai în anumite regimuri stricte de lucru, în funcție de siliciul folosit.

În lucrările efectuate s-a ales ca materie primă siliciul metalurgic cu un conținut de 98% siliciu. S-a preferat siliciul metalurgic, ferosiliciului sau siliciurii de Cu sau Mg, deoarece în scopul obtinerii unui Si cît mai pur este preferabil a pleca de la un $HSiCl_3$ cu un continut cît mai mic de impurități.

Folosirea ferosiliciului sau a siliciurii de Mg sau Cu în scopul măririi continutului în $HSiCl_3$ nu duce la un avantaj evident, deoarece reacția continuă să fie sensibilă la cresterea temperaturii peste o temperatură optimă. În afară de aceasta se introduce o operație în plus care necesită un volum mai mare pentru tubul de reacție și rezultă un reziduu voluminos care deseori înfundă tubul.

Spre deosebire de lucrările anterioare, tubul de reacție este așezat vertical, întrucît în această poziție contactul dintre HCl și granulele de Si este mai omogen și excesul de HCl micșorat.

Triclorsilanul a fost obținut prin sinteză directă, trecînd HCl uscat peste granule de Si la 280°C [5] în aparatura din fig. 1 după ecuația :

$$3\,HCl + Si \longrightarrow HSiCl_3 + H_2;$$

în paralel are loc și reacția secundară nedorită :

$$4\,HCl + Si \longrightarrow SiCl_4 + 2\,H_2$$

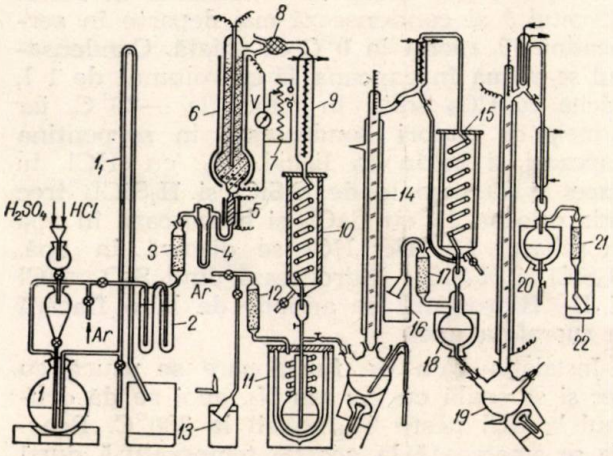


Fig. 1. Instalație pentru prepararea și purificarea triclorsilanului :

1 – generator de HCl; 1_1 – tub manometric ; *2* – barbotoare cu H_2SO_4 ; *3* – coloană $CaCl_2$; *4* – fluometru ; *5* – preîncălzitor HCl ; *6* – tub de reacție ; *7* – alimentare electrică ; *8* – filtru vată de sticlă ; *9* – refrigerent cu apă; *10* – condensator spiral cu gheață; *11* – capcană $HSiCl_3$ brut ; *12* – coloană $CaCl_2$; *13* – supapă evacuare H_2 ; *14* – coloană de rectificare $HSiCl_3$; *15* – condensator spiral de gheață ; *16* – supapă de evacuare clorsilan ; *17* – coloană $CaCl_2$; *18* – colector $HSiCl_3$ rectificat ; *19* – coloană distilare $HSiCl_3$; *20* – colector $HSiCl_3$ distilat ; *21* – coloană $CaCl_2$; *22* – supapă evacuare.

HCl se obține prin dislocarea din HCl conc. tehnic cu H_2SO_4 conc. tehnic în generatorul *1*. Capacitatea generatorului este de 5 l HCl — 6 l H_2SO_4, corespunzînd la 1 200 l HCl uscat la 20°C.

Generatorul este prevăzut cu un tub manometric 1_1 care servește și la evacuarea acidului în eventualitatea ambalării degajărilor de HCl. Dislocarea HCl este practic totală. Concentrația H_2SO_4 uzat este de 68% H_2SO_4 și 0,37% HCl nedislocat. HCl se usucă în barbotoarele *2* cu H_2SO_4 conc. și în coloana *3* cu $CaCl_2$; HCl uscat trece prin fluometrul *4* cu lichid manometric H_2SO_4 conc. în tubul de preîncălzire *5*, unde se încălzește pînă la 300°C și intră apoi în tubul de reacție *6* conținînd Si metalurgic cu granulația de 3 mm și densitatea de 1,37 kg/dm³. Tubul de reacție este făcut din sticlă Duran Iena și are dimensiunile de 700 × 70 mm Ø, la bază diametrul

fiind 100 mm, capacitatea utilă 2 400 g Si. Alimentarea cu HCl se face pe la baza tubului, unde se găseşte un strat de inele Raschig de dimensiunea 10×10 mm ϕ. Încălzirea electrică a tubului este reglabilă cu ajutorul unui autotransformator 7 introdus în circuitul de încălzire. Temperatura se măsoară cu un termocuplu introdus pînă la baza tubului în Si deasupra stratului de inele Raschig. Amestecul de gaze rezultat din reacţie conţinînd vapori de $HSiCl_3$, vapori de $SiCl_4$, H_2 şi HCl în exces părăseşte tubul de reacţie pe la partea superioară, se desprăfuieşte de pulberile de Si antrenate din tub şi SiO_2 provenit din urmele de umiditate în filtrul cu vată de sticlă *8* şi se răceşte pînă la 20°C în refrigerentul *9* cu serpentină interioară de apă. Vaporii de $HSiCl_3$ şi $SiCl_4$ încep să condenseze în refrigerentul *9* şi condensează mai departe în serpentina *10*, răcită la 0°C cu ghiaţă. Condensatul se adună în capcana *11* cu volumul de 1 l, răcită cu CO_2 solid în toluen la —80°C, iar urmele de vapori condensează în serpentina capcanei şi revin în lichid. H_2 cu HCl în exces şi cu urmele de H_3SiCl şi H_2SiCl_2 trec prin coloana *12* cu $CaCl_2$ şi barbotează în apă în paharul *13*. Aici HCl se dizolvă în apă, H_3SiCl şi H_2SiCl_2 hidrolizează dînd SiO_2, HCl şi H_2. Hidrogenul se aprinde de la o flacără la suprafaţa apei.

Instalaţia gata de funcţionare se usucă cu aer şi se spală cu Ar sau N_2, apoi se dă drumul la HCl peste Si încălzit la 380°C. Reacţia se amorsează la această temperatură după aproximativ 15 min. Temperatura se coboară apoi pînă la 260—280°C. Debitul de HCl se menţine între 100—120 l/h timp de 11 h cît durează încărcătura de acid a generatorului. Se colectează în acest interval de timp aproximativ 1 l $HSiCl_3$ brut care se sifonează în balonul de distilare al coloanei *14*. Încărcătura de Si a tubului de reacţie se consumă total după 88 ore de funcţionare, necesitînd pentru aceasta 8 încărcături de acid la generatorul de HCl. Deci hidroclorurarea unei şarje de 2 400 g Si necesită 40 l HCl conc. şi 48 l H_2SO_4 conc. obţinîndu-se în medie 12 kg $HSiCl_3$ brut ce corespund la un volum de 8 l. Amestecul de $HSiCl_3$ cu $SiCl_4$ din $HSiCl_3$ brut se separă prin rectificare în coloana supradimensionată *14*. Coloana este făcută din sticlă Duran Iena şi are umplutura din inele spirale de Cu de 3 × 3 mm ϕ, diametrul sîrmei fiind 0,5 mm. Eficacitatea coloanei este de 35 T.T. Amestecul lichid se degazează de HCl, H_3SiCl, H_2SiCl_2 şi $HBCl_2$ timp de 1 oră sub reflux total. Evacuarea acestor gaze necondensabile în condensatorul cu apă din capul coloanei şi nici în condensatorul cu ghiaţă *15*, se face prin barbotare sub apă în paharul *16*. $HSiCl_3$ rectificat se captează prin balonul *18* răcit cu ghiaţă la o raţie de reflux variabilă de la 1 : 1 la 1 : 10. S-a identificat pentru $HSiCl_3$ p.f. = 31,5°C şi pentru $SiCl_4$ p.f. = 57°C. În aceste condiţii de lucru s-a colectat 60—70% $HSiCl_3$ pur din $HSiCl_3$ brut, reziduul fiind format în majoritate din $SiCl_4$. Izolarea coloanei de umiditate atmosferică se realizează prin intermediul coloanei *17* cu $CaCl_2$. $HSiCl_3$ rectificat se trece în balonul de distilare al coloanei *19*. Coloana *19* este făcută din sticlă Duran Iena cu umplutura de inele Raschig de sticlă de 4×4 mm ϕ $HSiCl_3$. Se distilă la o raţie de reflux de 1 : 3. Eficacitatea coloanei este de 15 T.T. Această coloană are rolul de a elimina urmele de impurităţi metalice din $HSiCl_3$ rectificat. Se îndepărtează capul de distilare, iar miezul se colectează în balonul *20*, răcit cu gheaţă, de unde $HSiCl_3$ distilat se goleşte în vase de tip sifon şi se păstrează la + 5°C. Se obţin aproximativ 7 kg $HSiCl_3$ distilat.

$HSiCl_3$ este un lichid incolor, foarte usor hidrolizabil cu urmele de vapori de apă din aer, volatil şi inflamabil, p.f. = 31,5°C şi $d_4^\circ = 1{,}35$ [5]. $HSiCl_3$ necesită vase de păstrare perfect uscate şi ermetice deoarece urmele de umiditate produc hidoliza lui cu degajare de H_2 care duce la creşterea presiunii în vase şi deci la spargerea vaselor.

Temperatura de reacţie determină conţinutul de $SiCl_4$ în $HSiCl_3$ brut.

Whitmore şi Pietsusza — Sommer [5] au constatat că, creşterea debitului de HCl este însoţită de creşterea temperaturii Si şi conduce la micşorarea procentului de $HSiCl_3$ de la 70% la 32%. Cercetările noastre cu tub de reacţie vertical şi admisie de HCl nediluat, conduc la concluzia că conţinutul de $HSiCl_3$ în $HSiCl_3$ brut depinde de temperatura de reacţie, debitul de HCl, diametrul tubului şi granulaţia siliciului. Hidroclorurarea siliciului este o reacţie externă la interfaţa gaz-solid, şi decurge cu viteză mare, astfel încît are loc numai la baza tubului în zona de prim contact dintre Si şi HCl. Creşterea temperaturii pe suprafaţa granulelor de Si duce la deplasarea echilibrului chimic tinzînd spre creşterea conţinutului de $SiCl_4$. Temperatura minimă la care are loc reacţia este aproximativ 280°C; la această temperatură conţinutul în $HSiCl_3$ ajunge la maximul posibil [6, 7]. Creşterea debitului de HCl duce la supraîncălzirea granulelor şi deci la micşorarea conţinutului în $HSiCl_3$. Pentru granulaţia siliciului de 3 mm, experimentînd cîteva tuburi de reacţie de diametre diferite, s-a ajuns la concluzia că debitul de HCl raportat la cm^2 din suprafaţa secţiunii normale a tubului, care dă un conţinut de 60—70% $HSiCl_3$ în $HSiCl_3$ brut, variază în funcţie de diametru, conform

graficului din fig. 2 alcătuit cu datele din tabela 1.

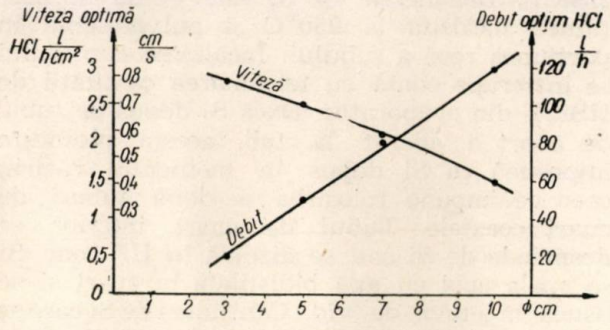


Fig. 2. Variația vitezei optime a HCl în secțiunea tubului și a debitului optim în funcție de diametrul tubului:
x – valoarea pentru ∅ 30 mm dată în [5].

Tabela 1

Diametrul tubului		30	50	70	100
Debit optim HCl	l/h	20	50	80	120
Viteza optimă	l/h cm²	2,8	2,5	2,1	1,5
	cm/s	0,780	0,695	0,585	0,415

Se constată că debitul optim, adică viteza optimă a HCl în secțiunea tubului nu este o constantă față de diametru ci scade liniar cu creșterea diametrului. Debitul optim corespunzător de HCl crește proporțional cu diametrul și nu cu pătratul diametrului. Viteza corespunzătoare a HCl în secțiunea liberă a tubului suferă aceeași variație ca și viteza în secțiunea normală. Această comportare se poate explica pe seama eliminării anevoioase a căldurii de reacție prin suprafața laterală a tubului la diametre mai mari.

Capcana *11* răcită la —80°C, reține practic total $HSiCl_3$, cantitatea de SiO_2 provenită din hidroliza clorsilanilor evacuați prin barbotare în apă fiind neglijabilă.

Din bilanțul de materiale rezultă pentru HCl un coeficient în exces de 1,5 față de HCl reacționat pentru $HSiCl_3$ și $SiCl_4$. Acest coeficient de exces include și pierderile de HCl ce au loc la fiecare încărcare a generatorului de HCl la amorsarea reației, pierderile de HCl cu clorsilanii necondensați și pierderile de HCl evacuat odată cu H_2SO_4 uzat reprezentînd în consecință o valoare majorată a coeficientului eal.

Analiza spectrală calitativă a diferitelor fracțiuni de $HSiCl_3$ efectuată pe SiO_2, provenit din hidroliza acestor fracțiuni, a dat rezultatele din tabela 2.

Se presupune că impuritățile metalice se află sub formă de cloruri iar borul ca $HBCl_2$ [8]. Dacă miezul de $HSiCl_3$ distilat este încă odată supus distilării într-o coloană identică cu coloana *19* și se îndepărtează capul de

Tabela 2

Fracțiunea	Impurități
$HSiCl_3$ brut	B Fe Mg Al Cu
$HSiCl_3$ rectificat	B Mg Al
$SiCl_4$ reziduu	B Fe Mg Al Cu Ni Pb Ti Ca Cd
$HSiCl_3$ cap distilat	B Mg
$HSiCl_3$ miez distilat	B Mg
$HSiCl_3$ reziduu distilat	B Mg Al

distilare, se poate colecta un miez de $HSiCl_3$, la care nu se identifică prin analiză spectrală decît prezența borului. Borul în $HSiCl_3$ provine probabil din sticla coloanelor.

Obținerea siliciului sub formă de granule prin descompunerea termică a triclorsilanului

Stock și Zeidler [4] au încercat descompunerea termică a $HSiCl_3$ în tub de porțelan la presiunea de 5 mm Hg și la temperaturi crescînde. Ei constată o ușoară descompunere a $HSiCl_3$ începînd la peste 400°C și identifică produsele descompunerii ca fiind Si, HCl și $SiCl_4$. Descompunerea decurge cu viteză mică la 700°C și se identifică produsele descompunerii Si, H_2 HCl, $SiCl_4$. La 900°C, în decurs de 6 ore, descompunerea decurge aproape total și din 275 cm^3 $HSiCl_3$ autorii obțin Si, 100 cm^3 H_2, 30 cm^3 HCl, 160 cm^3 $SiCl_4$ și 20 cm^3 $HSiCl_3$ nedescompus. După aceste date, calculul cantitativ duce la 31,5 g Si depus, deci la un randament de 41,5% în Si. În afară de aceste indicații, literatura cu privire la descompunerea termică a $HSiCl_3$ nu este cunoscută.

Wilson menționează într-un articol sintetic asupra obținerii Si ultrapur [1] procedeul Siemens-Halske descris de Spenke. Procedeul constă în obținerea siliciului prin reducerea cu H_2 a $HSiCl_3$ pe bară de Si încălzită la 1 000—1 100°C. Patentul lucrării obține Si pe aceeași cale, reducerea avînd însă loc într-o descărcare electrică între două bare de Si, una constituind un suport pentru Si topit, cealaltă o bară care crește cu timpul și este scoasă din topitură. Tot Wilson menționează în culegerea de articole [1] și procedeul lui Biberschick care constă în descompunerea la 950°C a $HSiCl_3$ în amestec cu H_2.

În cadrul lucrărilor noastre s-a studiat descompunerea termică a $HSiCl_3$ fără adaos de H_2 în tub de cuarț la presiunea atmosferică.

Descompunerea și reducerea $HSiCl_3$ pe tub de cuarț are neajunsul că duce la impurificarea Si cu impurități din cuarț atît în procesul descompunerii cît și în procesul topirii în creuzet la tragerea de bare. Spenke elimină cuarțul făcînd descompunerea direct pe fir de siliciu și obține bare de siliciu ce se

supun purificării prin topire zonală. El obţine un Si cu rezistivitatea iniţială de 50 Ohm.cm care după purificare zonală poate ajunge pînă la 1 000 Ohm.cm. Principala impuritate în acest procedeu este borul care nu se poate îndepărta din Si prin purificare zonală. Theurer a reuşit să îndepărteze borul din Si prin topire zonală în atmosferă de vapori de apă şi pornind de la un Si de natura celui produs de Spenke a reuşit să ajungă la o rezistivitate de 16 000 Ohm.cm.

În fig. 3 este reprezentată instalaţia pentru descompunerea termică a $HSiCl_3$ pe tub de cuarţ.

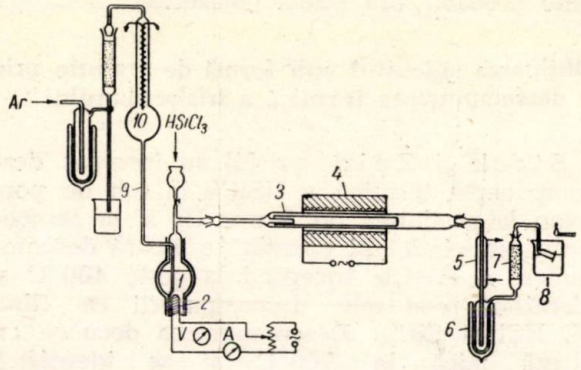


Fig. 3. Instalaţie pentru obţinerea siliciului prin descompunerea termică a triclorsilanului:
1 – evaporator triclorsilan; *2* – element de încălzire; *3* – tub de descompunere; *4* – cuptor tubular; *5* – refrigerent tubular; *6* – capcană reţinere $SiCl_4$ la –80°C; *7* – coloană $CaCl_2$; *8* – supapă evacuare H_2; *9* – tub sifon; *10* – balon tampon pentru triclorsilan.

Siliciul se obţine prin descompunerea termică a $HSiCl_3$ la 950°C după ecuaţia:

$$4\,HSiCl_3 \longrightarrow Si + 3\,SiCl_4 + 2\,H_2$$

Triclorsilanul se introduce în balonul *1* prevăzut cu încălzitor cu imersie şi izolat termic. Elementul de încălzire *2* aduce la fierbere triclorsilanul şi permite variaţia şi calculul debitului de vapori de triclorsilan rezultaţi, prin variaţia energiei electrice consumate. Vaporii de triclorsilan pătrund în tubul de cuarţ interior *3*, încălzit cu un cuptor tubular la 950°C unde se descompun în Si, $SiCl_4$ şi H_2. Si se depune sub foma unei cruste pe pereţii tubului de cuarţ *3*, $SiCl_4$ cu mici cantităţi de $HSiCl_3$ nedescompus din amestecul cu H_2 se condensează în refrigerentul tubular cu apă *5* şi se captează total în capcana *6*, răcită la —80°C cu CO_2 solid în toluen. H_2 trece prin coloana *7* cu $CaCl_2$ care izolează instalaţia de umiditatea atmosferică şi barbotează sub apă în paharul *8*. Bulele de H_2 se aprind de la o flacără la suprafaţa apei. Tubul sifon *9* serveşte ca indicator de presiune în instalaţie şi transportă $HSiCl_3$ în balonul tampon *10* în eventualitatea unei înfundări cu Si a tubului de cuarţ *3*. Instalaţia se spală cu Ar purificat de oxigen şi uscat înainte de funcţionare timp de o oră. Se dă un debit mic de $HSiCl_3$ înainte ca temperatura cuptorului să ajungă la 950°C, pentru a spăla tubul de depunere cu $HSiCl_3$. Depunerea de Si este densă în porţiunea încălzită la 950°C şi pulverulentă în porţiunea rece a tubului. Încălzirea cuptorului se întrerupe odată cu terminarea cantităţii de $HSiCl_3$ din evaporator. Dacă Si depus pe tubul de cuarţ a aderat la tub, acesta plesneşte împreună cu Si depus în momentul răcirii, ceea ce impune folosirea a două tuburi de cuarţ coaxiale. Tubul de cuarţ interior se desprinde de Si sau se dizolvă în HF conc. Si se spală apoi cu apă bidistilată în cuarţ şi se usucă în etuva de vid. Cantitatea de Si care se obţine depinde de cantitatea de $HSiCl_3$ evaporat, de diametrul tubului de cuarţ şi de debitul de vapori de $HSiCl_3$. La încercările noastre cu un debit de 35 cm^3/h $HSiCl_3$ evaporat, s-a obţinut, pentru un tub de cuarţ cu dimensiunile 250×25 cmϕ un randament de 70% Si depus, randamentul faţă de Si din $HSiCl_3$ fiind 17,5%. $HSiCl_3$ nereacţionat se colectează împreună cu $SiCl_4$ în capcana *11*.

Folosind $HSiCl_3$ dublu distilat în coloana cu inele Raschig *20* de la fig. 1, care prezintă ca impuritate la analiza spectrală numai B, s-a obţinut un Si care la analiza spectrală indică pe lîngă B ultimele linii ale Mg şi Al sub 10^{-3} %. Acest Si s-a tras din topitură în creuzet de cuarţ în formă de bară policristalină şi s-a supus topirii zonale. Şi monocristalin obţinut după 20 treceri a dat o valoare a rezistivităţii de 20 Ohm.cm.

Obţinerea siliciului în formă de bare sau granule prin disproporţionarea catalitică a trietoxisilanului la silan şi descompunerea silanului

Prepararea şi purificarea trietoxisilanului

Havill, Ioffe şi Post [9] au studiat prepararea şi proprietăţile triesterilor provenind de la triclorsilan. Ei au constatat că trietoxisilanul se poate obţine din triclorsilan şi alcool etilic în prezenţă de benzen la 0°C. Randamentul în triester este de 45% în acest caz. Trietoxisilanul este un lichid cu p.f. = =132°C, greu hidrolizabil cu umiditatea atmosferică. Secundar, se formează tetraetoxisilanul şi hexaetoxidisiloxanul. Se lucrează cu un exces mic de alcool pentru formarea triesterului faţă de cantitatea stoechiometrică necesară. Formarea acestor esteri se produce odată cu încălzirea la temperatura camerei a amestecului de reacţie şi continuă odată cu încălzirea amestecului supus separării prin distilare. În absenţa benzenului se obţine numai tetraetoxisilan şi hexaetoxidisiloxan. Cu alcool propilic în prezenţă de benzen se obţine tripropoxisilanul cu un randament de 53%, restul fiind tetrapropoxisilan. În absenţa ben-

zenului se obţine numai tetrapropoxisilan. Cu alcool *n*-butilic în prezenţă de benzen se obţine tributoxisilanul cu un randament de 71%, restul fiind tetrabutoxisilan. În absenţa benzenului se obţine un randament de 16% în tributoxisilan. Kumada şi Tarama prepară în acelaşi mod trietoxisilanul şi obţin un randament de 49,4%.

S-a adaptat metoda de preparare descrisă de Havill şi colaboratorii pentru necesităţile unor cantităţi mai mari de trietoxisilan. În acest scop s-a încercat separarea cît mai rapidă a componenţilor amestecului de reacţie prin distilare în coloană, de îndată ce s-a efectuat esterificarea. Dacă separarea componenţilor nu se face imediat, trietoxisilanul format iniţial reacţionează în timp cu încă o moleculă de alcool, în prezenţă de HCl dizolvat, şi trece în tetraetoxisilan ducînd la micşorarea randamentului în trietoxisilan.

Trietoxisilanul s-a obţinut prin esterificarea triclorsilanului cu alcool anhidru, în exces, la 0°C, în prezenţă de benzen, în fază omogenă lichidă [9]. Reacţia este violentă şi are loc cu degajare de HCl conform ecuaţiei :

$$HSiCl_3 + 3\,C_2H_5OH \longrightarrow HSi(OC_2H_5)_3 + 3\,HCl$$

În concordanţă cu cercetările făcute de Havill şi colaboratorii, la încălzirea finală a amestecului la temperatura camerei se degajează H_2 şi secundar se formează tetraetoxisilanul după ecuaţiile propuse de autorii mai sus amintiţi :

$$HSi(OC_2H_5)_3 + HCl \longrightarrow ClSi(OC_2H_5)_3 + H_2$$

$$ClSi(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OH \longrightarrow Si(OC_2H_5)_4 + HCl$$

Benzenul are rol de solvent apolar inert şi împiedică trecerea trietoxisilanului în tetraetoxisilan, care s-ar produce total în absenţa sa, servind ca diluant şi agent de prelucrarea căldurii de reacţie în momentul contactului dintre triclorsilan şi alcool.

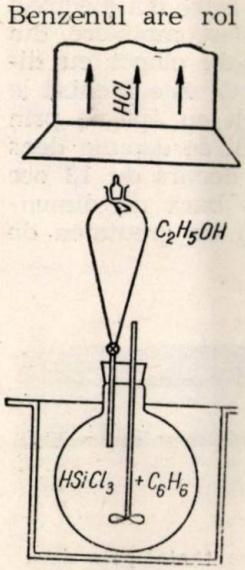


Fig. 4. Vasele de esterificare.

Într-un balon de 10 l, răcit cu gheaţă (fig. 4) se introduc 5,400 l benzen şi se lasă 30—60 min să cristalizeze parţial. Se adaugă 2 000 g $HSiCl_3$ şi se mai aşteaptă 30 min, apoi sub continuă agitare se picură în balon 2,750 l alcool etilic anhidru dintr-o pîlnie de picurare. Raportul molar al amestecului triclorsilan : alcool etilic : benzen este de 1 : 3, 2/3 : 4. După adăugarea alcoolului se mai lasă amestecul 30 min, apoi se introduce în baloanele de distilare ale unor coloane cu umplutură de inele Raschig de sticlă de 4 ×4 mm Ø cu o eficacitate de 7 T.T., ce se încălzesc progresiv. Pe măsură ce se încălzeşte, amestecul degajează H_2 şi HCl care se prinde în apă. Degajarea de gaze încetează cînd temperatura depăşeşte 65°C iar pe la 68°C distilă azeotropul alcool-benzen. Distilă apoi benzenul la 80°C.

Trietoxisilanul rezultă ca un lichid incolor, greu hidrolizabil cu umiditatea atmosferică, cu p.f. = 138°C şi $d^{25}_4 = 0{,}874$. Se izolează din amestec 1 100 g trietoxisilan distilat ceea ce corespunde exact randamentului de 45% indicat de Havill şi colaboratorii. Trietoxisilanul se separă de urmele de benzen şi tetraetoxisilan printr-o nouă distilare fracţionată pe o coloană de acelaşi tip. Se îndepărtează urmele de benzen în capul de distilare şi se colectează trietoxisilanul pur în sticle obişnuite. Se foloseşte benzen p.a. şi alcool anhidru ce se deshidratează prin şedere şi distilare pe oxid de calciu.

Analiza spectrală a trietoxisilanului, pe SiO_2 provenit din hidroliză, indică prezenţa urmelor de B, Mg, Cu, Ca. Se presupune că borul ar exista sub formă de $HB(OC_2H_5)_2$ provenit din urmele de $HBCl_2$ sau din sticla aparaturii, Mg din $HSiCl_3$, Cu şi Ca din alcool. Reziduul rămas în balon după distilare conţine tetraetoxisilan şi hexaetoxidisiloxan.

S-a preparat pentru experimentare tributoxisilan din triclorsilan şi alcool *n*-butilic în prezenţă de benzen la 0°C. Raportul molar triclorsilan : alcool butilic : benzen a fost de 1 : 3 2/3 : 3 1/3. Se picură alcool butilic peste triclorsilan în benzen iar amestecul obţinut se supune distilării într-o coloană cu umplutură de inele Raschig de sticlă de 4×4 mm Ø cu o eficacitate de 7 T.T. Se separă din amestec benzenul la 80°C şi excesul de alcool butilic la 117°C. Se adaptează coloane la vid şi se separă tributoxisilanul la 110—120°C la o presiune de 10 mm Hg. Se constată că tributoxisilanul dă şi el reacţia de disproporţionare la silan şi tetraester pe sodiu metalic la cald ca şi trietoxisilanul.

Disproporţionarea catalitică a trietoxisilanului la silan şi descompunerea termică a silanului

Disproporţionarea catalitică pe sodiu metalic în fază lichidă a trietoxisilanului la silan şi tetraetoxisilan a fost observată pentru prima oară de Friedel şi Ladenberg. Creşevnicova, Pokrovschi şi Rumianţeva [2] au folosit această reacţie pentru prepararea silanului şi descompunerea lui termică cu scopul de a obţine Si pentru semiconductoare. Metoda obţinerii silanului prin

disproporţionarea trietoxisilanului duce la un silan ce dă prin descompunere termică Si de bună calitate [2].

SiH_4 este o combinaţie covalentă gazoasă, termodinamic stabilă, greu hidrolizabilă cu vapori de apă din atmosferă şi autoinflamabilă în prezenţa aerului. W a r t e n b e r g a studiat pentru prima oară descompunerea termică a silanului.

Prepararea Si de mare puritate prin descompunerea termică a silanului s-a studiat de W i l s o n în laboratoarele de la Standard Telecomunication [1]. După informaţiile lui W i l s o n, S t e r l i n g descompune silanul pe o suprafaţă fierbinte de Si încălzită prin radiofrecvenţă, ce reprezintă singura suprafaţă fierbinte din instalaţie şi care permite descompunerea masivă de Si pe Si, eliminînd orice sursă de impurificare ce ar putea proveni din materialul suport. În cadrul aceluiaşi laborator R a y m o n d şi S t e r l i n g descompun silanul pe o suprafaţă topită de Si menţinută suspendată şi din care se trage o bară monocristalină de Si fără creuzet. C r e ş e v n i c o v a şi c o l a b o r a t o r i i fac descompunerea termică a silanului pe filament de tantal şi obţine bare de Si policristalin. Aceste bare se taie pe generatoare, se dizolvă filamentul de tantal şi se supun topirii zonale. Si monocristalin obţinut după purificarea zonală are o rezistivitate de 50 Ohm.cm şi o durată de viaţă a purtătorilor de sarcină de 300 μs.

Silanul s-a obţinut prin disproporţionarea catalitică pe Na a trietoxisilanului la silan şi tetraetoxisilan, în fază lichidă, la temperaturi variind între 20—100°C [2] după ecuaţia :

$$4\,HSi(OC_2H_5)_3 \longrightarrow SiH_4 + 3\,Si(OC_2H_5)_4$$

Schema instalaţiei folosite este prezentată în fig. 5.

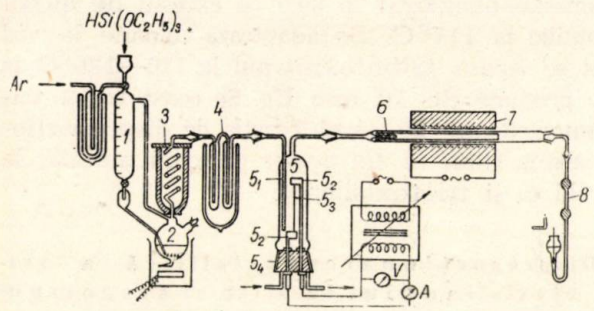


Fig. 5. Instalaţie pentru obţinerea barelor de siliciu prin descompunerea termică a silanului :

1 – alimentator trietoxisilan ; *2* – balon de reacţie ; *3* – serpentină răcită la — 20°C ; *4* – capcane răcite la — 80°C ; *5* – celulă de descompunere ; 5_1 – alimentator silan ; 5_2 – electrozi ; 5_3 – bară de siliciu; 5_4 – şlif ; *6* – tub de cuarţ pentru descompunere ; *7* – cuptor tubular ; *8* – supapă evacuare hidrogen.

Circa 800 g trietoxisilan se introduc în vasul gradat de picurare şi se picură în balonul *2* cu capacitatea de 1 l peste cîteva bucăţele de Na metalic în prealabil spălate cu eter şi uscate. Degajarea silanului începe imediat ce trietoxisilanul vine în contact cu Na metalic, silanul părăseşte balonul *2* şi circulă prin serpentina *3*, răcită cu gheaţă şi HCl concentrat la —25°C, care are rolul de a întoarce în balon vaporii de trietoxisilan antrenaţi, tetraetoxisilanul rămînînd în balon. Pe măsură ce se acumulează tetraetoxisilan în balonul *2* se ridică temperatura de la 20 la 80°C, disproporţionarea picăturilor de trietoxisilan fiind şi spre sfîrşitul reacţiei cînd balonul *2* se umple cu tetraetoxisilan imediat. După ce întreaga cantitate de trietoxisilan s-a picurat, se ridică temperatura pînă la 100°C şi în timp de 10—15 min disproporţionarea trietoxisilanului este totală. Ca urmare, în balonul *2* rămîne numai tetraetoxisilan. Silanul se purifică de ultimele urme de trietoxisilan şi alte impurităţi antrenate în capcanele *4*, răcite la —80°C cu CO_2 solid în toluen şi pătrunde în celula de descompunere *5*.

Silanul se descompune termic, începînd de la temperatura de 500°C total în Si şi H_2 după ecuaţia [1] :

$$SiH_4 \longrightarrow Si + 2\,H_2$$

Descompunerea termică a SiH_4 se efectuează în instalaţia din fig. 5 imediat ce a fost preparat. Instalaţia se spală timp de 1 oră cu H_2 trecut printr-o capcană cu cărbune activ răcită cu N_2 lichid sau cu Ar purificat de O_2 şi uscat. SiH_4 purificat pătrunde în celula de descompunere *5* printr-un alimentator vertical 5_1 care dirijează curentul de silan spre un filament de tantal cilindric şi tubular de dimensiunile 0,1×18×2 mm ∅ 5_2 încălzit la 900°C prin trecere de curent electric şi suspendat vertical între doi electrozi 5_2 răciţi cu apă. Celula de descompunere, din sticlă Duran Iena în formă de clopot cu dimensiunile de 400×70 mm ∅ este închisă la bază cu un slif metalic răcit cu apă 5_4 prin care pătrunde electrozii 5_2. Si se depune dens pe filamentul de tantal. În decurs de 12 ore de depunere se formează o bară de dimensiunile 14×8 mm ∅ (fig. 6) cu greutatea de 23 g.

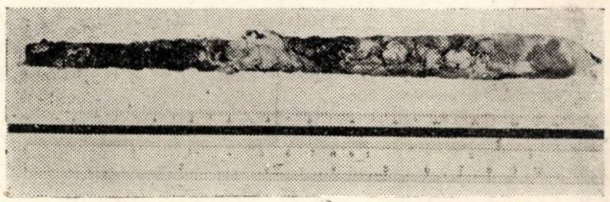


Fig. 6. Bară de siliciu depusă pe tantal prin descompunerea termică a silanului.

Pereţii celulei *5* se acoperă în interior cu un strat de pulbere de siliciu brun gros de 2—3 mm. Rezistenţa filamentului de tantal

este de 0,5 Ohm la temperatura camerei. Intensitatea și tensiunea curentului variază în decursul depunerii de la 15 A și 8 V la 45 A și 15 V pentru a menține temperatura de 900°C la suprafața barei.

Ca rezultat al depunerilor de Si din fază gazoasă pe fir sau tub de cuarț din $HSiCl_3$ sau SiH_4, s-a ajuns la concluzia că temperatura descompunerii are rol important asupra formei Si depus. La temperaturi sub 900°C cuprinse progresiv între 500—900°C Si se depune în formă de pulbere galbenă, brună și cenușie. Forma galbenă și brună este o pulbere foarte fină iar forma cenușie are aspectul unei pulberi sinterizate. În intervalul de 900—1 000°C Si se depune dens formînd o crustă compactă pe tubul de cuarț sau bară compactă pe filamentul de tantal. La temperaturi peste 1 000°C Si se depune în formă de cristale ce înconjoară filamentul de tantal și care se pot desprinde prin scuturare.

H_2 rezultat din descompunere, conținînd o cantitate mică de SiH_4 nedescompus, se evacuează pe la partea superioară a celulei 5 și pătrunde în tubul de cuarț *6* încălzit cu ajutorul cuptorului 7 la 950°C. Temperatura se măsoară cu ajutorul unui termocuplu pe tubul exterior de cuarț. Tubul *6* conține în interior un alt tub de cuarț, pe pereții căruia SiH_4 nedescompus în celula 5 se descompune total în Si și H_2. H_2 se evacuează în atmosferă prin supapa cu ulei de silicon *8*, după ce a trecut pentru desprăfuire prin două filtre cu vată de sticlă și se aprinde la suprafața uleiului de la un bec de gaz. Cînd degajarea SiH_4 a încetat, se întrerupe curentul de încălzire al barei și se dă drumul în instalație la un curent de H_2 timp de 2—3 ore, care degazează tetraetoxisilanul de SiH_4 și golește instalația de SiH_4 care se descompune total în tubul *6*.

Randamentul în Si depus pe bară în condițiile noastre specifice este de 70%, restul de Si fiind depus pe pereții tubului de cuarț *6* și pereții interiori ai celulei *5*. Debitul de trietoxisilan este de 75 cm^3/h iar debitul de SiH_4 2,5 l/h, de H_2 5 l/h.

Depunerea Si pe tubul de cuarț *6* direct fără intermediul celulei *5* conduce la un Si, care la analiza spectrală în condiții de excitare maximă (9 A în arc de curent continuu, timp de expunere 2,5 min și 3 min), nu indică decît prezența B sub 10^{-3} %. Analiza spectrală a Si depus pe tantal indică prezența următoarelor impurități metalice: Mg, Al, Cu, Fe, și B. Prezența acestor impurități se datorește difuziei lor din tantal, ele fiind volatile la temperatura filamentului. Prezența B se poate explica pe seama descompunerii diboranului, ce ar putea să însoțească SiH_4 ca rezultat al reacțiilor :

$$HBCl_2 + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow HB(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$$

$$6\,HB(OC_2H_5)_2 \longrightarrow B_2H_6 + 4\,B(OC_2H_5)_3$$

Această presupunere se sprijină pe informațiile date de literatură [8,10].

Bara de siliciu se tratează cu HF conc. timp de 48 ore pentru dizolvarea filamentului de tantal, apoi se decapează în interior cu amestec de $HF + HNO_3$ care dizolvă din Si venit în contact cu tantalul și se decapează cu NaOH conc. la rece timp de 10 min. Se spală apoi cu apă bidistilată în cuarț și se usucă în etuva de vid. Bara de Si policristalin astfel pregătită se purifică fizic prin topire zonală și se trece în monocristal. Impuritățile metalice volatile din Si se elimină ușor în decursul trecerilor zonei flotante. Măsurătorile de rezisitivitate efectuate pe monocristal după 40 de treceri au dat o valoare de 50 Ohm. cm. Această valoare regăsește rezultatele obținute de Creșevnicova, Pokrovscki și Rumianțeva [2]. Folosirea firului de tantal cilindric tubular permite dizolvarea firului direct, fără a tăia bara pe generatoare, ceea ce simplifică tehnologia procedeului. Această simplificare nu s-a găsit descrisă în literatură.

Eliminarea urmelor de bor din silan

Barele de siliciu obținute prin descompunerea termică pe filament de tantal a silanului de la disproporționarea trietoxisilanului conțin borul ca impuritate. Borul se află la limita sensibilității spectrale, adică la 10^{-3} %. După presupunerea făcută mai sus, borul în siliciu ar fi un rezultat al descompunerii termice a diboranului conținut în silan sau al influenței sticlei aparaturii care este un borosilicat. A doua presupunere a fost infirmată de experiență.

Eliminarea urmelor de diboran nu se poate face prin condensare, deoarece punctele de condensare ale silanului și diboranului sînt apropiate —112°C și respectiv —92,5°C iar concentrația diboranului în silan este foarte mică.

Eliminarea diboranului din silan s-ar putea face prin adsorbția și desorbția silanului în cărbune activ la temperaturi joase. Această posibilitate se bazează pe reținerea mai puternică în cărbune activ a diboranului față de silan.

Un asemenea procedeu are însă neajunsuri la desorbție care nu se poate face decît prin creșterea temperaturii și vacuum, fără agent de desorbție, ducînd la rămînerea în cărbune a unei cantități însemnate de SiH_4.

Diboranul se poate elimina din silan pe cale chimică cu hidrură de litiu și aluminiu cu care diboranul reacționează, iar silanul nu. Diboranul reacționează cu hidrura de litiu și aluminiu la 90°C dînd borohidrura de litiu și borohidrura de aluminiu după ecuația [11] :

$$LiAlH_4 + 2\,B_2H_6 \longrightarrow LiBH_4 + Al(BH_4)_3$$

S-a încercat introducerea unui purificator cu hidrură de litiu și aluminiu (fig. 7) în calea curentului de silan purificat, în capcanele *4* de la fig. 5. Purificatorul (fig. 7) conține o coloană de hidrură de litiu și aluminiu de 200 × 20 mm ⌀ și o serpentină prin care se introduce silanul servind la preîncălzire. Purificatorul este scufundat într-o baie de apă *2*, care se menține la 90°C încălzită electric. Diboranul reacționează cu hidrura de litiu și aluminiu dînd borohidrura de litiu care rămîne în hidrura de litiu și aluminiu și borohidrura de aluminiu care este volatilă și părăsește purificatorul odată cu silanul. Borohidrura de aluminiu condensează în capcana *3* răcită la —80°C cu CO_2 solid în toluen.

Siliciul obținut în formă de pulbere pe pereții de sticlă ai celulei de descompunere *5* cît și siliciul pulbere depus pe tubul de cuarț *6* (fig. 6) prin descompunerea termică a silanului purificat cu Li $[AlH_4]$ nu indică prezența borului la analiză spectrală, ceea ce înseamnă o concentrație a borului în siliciu sub 10^{-4}%.

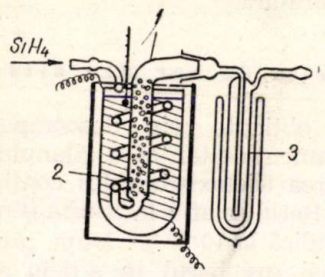


Fig. 7. Purificator cu hidrură de litiu și aluminiu: *1*—coloană cu $LiAlH_4$ *2* – baie de apă încălzită electric; *3*–capcană răcită la—80°C.

Se poate avansa în eliminarea diboranului prin folosirea unei coloane cu hidrură de litiu și aluminiu mai mari, în care timpul de contact al silanului cu hidrura de litiu și aluminiu să fie mai lung.

Purificatorul nu duce la pierderi de silan iar hidrura de litiu și aluminiu, practic nu se consumă.

Concluzii

Prin descompunerea termică a monosilanului pe filament de tantal s-au obținut bare de siliciu care au fost purificate zonal fără topire prealabilă. Rezistivitatea barelor monocristaline a fost de 50 Ohm.cm.

Prin descompunerea termică a triclorsilanului pe tub de cuarț s-a obținut siliciu care tras din topitură și purificat prin topire zonală a dat o rezistivitate de 20 Ohm.cm pe material monocristalin.

Prin introducerea unui purificator cu $LiAlH_4$ în calea silanului se pot elimina urmele de B_2H_6 din SiH_4.

Siliciul obținut prin descompunerea silanului astfel purificat nu indică prezența borului la analiza spectrală fiind sub 10^{-4}%.

Calitatea materialului obținut nu reprezintă o limită a metodei descrise, putînd fi îmbunătățită prin perfecționarea purificării intermediarilor și a tehnicii de descompunere.

Autorii aduc mulțumiri tovarășilor: Rittenberg Vladimir și Schiteanu Ion, pentru purificarea zonală și obținerea monocristalelor, Cruceanu Eugenia, pentru analizele spectrale și Roman Pavel pentru ajutorul dat la prepararea și analizarea $HSiCl_3$.

BIBLIOGRAFIE

1. Wilson J. M., „The chemical purification of germanium and silicon" din culegerea „Progress in semiconductors" vol. 3, London Heywood & company L.T.D. 1958, pag. 27; Research 10, 166, 1957; Research, 12, 91, 1959.
2. Creșevnicova S. I., Pocrovschi Ia E., Rumianțeva E. I., J. T. F. *XXVII*, 1645, 1957.
3. Mozes Gh., Nicolau Fl., Rev. Chim. nr. 12, 709, 1959.
4. Stock și Zeidler, Ber. *56* B, 986, 1923.
5. Whitmore F. C. și Pietsusza-Sommer E. W., J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2108, 1947.
6. Andrianov K. A., Golubțov S. A., Trofimova I. V., J. P. H. *XXXII*, 1620, 1959.
7. Melnicov A. I., J. N. H. 2, 233, 1957.
8. Matare H. F., Elektronische Rundschau, *10*, 293, 1957.
9. Havill M., Ioffe I., Post H, J. Org. Chem. *13*, 280, 1948.
10. Burg A. B., Schlesinger H. I., J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4020, 1933.
11. Finholz A. E., Bond A. C., Wilzbach K. E. și Schlesinger H. I., J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199, 1947.
12. Saşkov M. I., Metalurgia semiconductoarelor, Moscova, 1960.
13. Mozeș G., Fugaru C., Grigorvici E., Stație pilot pentru prepararea siliciului prin metoda $SiCl_4$-Zn, Sesiunea Științifică ICET, 1959.
14. Kliucinkov N., Manual de sinteză anorganică, Moscova, 1953.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL NEUTRALIZĂRII SUPERFOSFATULUI ÎN VEDEREA GRANULĂRII LA CALD

Ing. R. Lörincz
U. S. A S. Năvodari

LEFORDITVA
J 8871/60

Procesul de granulare a superfosfatului are loc potrivit anumitor norme și preconizează un calcul anumit al adaosurilor de neutralizare, astfel:

Superfosfat brut

P_2O_5 asimilabil minim, %	18,7
P_2O_5 liber, %	5,5 ± 0,5
Umiditate maximă, %	15

Adaos neutralizat

$CaCO_3$ în calcar sau cretă minim, 95%

Finețea (reziduu pe sita 0,087 mm), maxim 5%

Produs neutralizat

P_2O_5 liber, 1—2%

În prepararea şarjei pentru granulare, trebuie să se ţină seamă în mod strict de exactitatea dozării acesteia.

Dacă adaosul de neutralizare este insuficient, superfosfatul granulat conţine o cantitate mai mare de acid fosforic liber.

Excesul de calcar sau cretă conduce la o granulare mai dificilă, iar conţinutul de P_2O_5 în superfosfatul granulat se reduce.

În acest caz, excesul duce la formarea unei cantităţi de $CaHPO_4$, reduce porţiunea formelor de fosfat solubile din îngrăşământ, prin început de retrogradare, care nu este recomandabil întrucît întrebuinţarea utilă a superfosfatului se bazează pe o dizolvare a sării $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

În introducerea unei mari cantităţi de var pe granule se formează o crustă din $CaHPO_4$ care mai departe se transformă parţial într-o sare medie puţin asimilabilă

$$2\,CaHPO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O$$

În calcularea cantităţii necesare a adaosului de neutralizare, de obicei se calculează cantitatea adaosului necesar pentru reducerea conţinutului de P_2O_5 liber în superfosfat cu 1%. Această mărime se calculează după ecuaţiile reacţiilor, ţinînd seama de *gradul de descompunere* al adaosului :

$$CaCO_3 + 2\,H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2$$

Pentru neutralizarea unei părţi cantitative de P_2O_5 liber este necesar 0,31 părţi greutate CO_2 adăugat sub formă de carbonaţi.

Proporţia de granule în superfosfatul final este condiţionată, pe lîngă alţi factori, şi de gradul de neutralizare a superfosfatului brut.

Pe baza celor arătate mai sus, s-a trecut la o examinare în faza de laborator a următorilor parametri şi consideraţii :

— consideraţii de ordin analitic fizico-chimic asupra materialului neutralizant (calcar şi cretă) ;

— variaţia acidităţii libere asupra superfosfatului de cameră în timp ;

— aspectul neutralizării în varianta folosirii calcarului la neutralizare pe fracţiuni granulometrice ;

— aceleaşi probe efectuate cu cretă ;

— influenţa timpului asupra uscării şi vitezei de neutralizare.

Superfosfatul a fost obţinut prin prelucrarea apatitei de Kola cu următoarele caracteristici :

— umiditate	1 65
— P_2O_5 total %	39.93
— CaO	48.29
— CO_2	2,20

Analiza granulometrică a materiei prime

+ 3,2	0%	+ 0,42	0,2%	+ 0,105	17,2%
+ 1,6	0%	+ 0,315	1,0%	+ 0,075	27,0%
+ 0,85	0%	+ 0,2	4,0%	+ 0,056	12,8%
+ 0,6	0,1%	+ 0,15	9,0%	— 0,051	28,4%

Compoziţia chimică a adaosului neutralizant

	Calcar	Cretă
— umiditate	sub 1%	1,5%
— carbonat de calciu	44,59%	96,0%
— carbonat de magneziu	37,80%	—

Compoziţia granulometrică

Sita	Calcar	Cretă	Sita	Calcar	Cretă
+ 3,2	—	—	+ 0,2	104	30
+ 1,6	156	—	+ 0,15	94	50
+ 0,85	125	40	+ 0,105	98	540
+ 0,6	79	20	+ 0,075	—	—
+ 0,42	72	18	+ 0,056	65	180
+ 0,315	91	20	— 0,056	12	20

Asupra compoziţiei chimice este evidentă calitatea superioară a cretei de 96% carbonat, faţă de calcarul dolomitic 86% carbonat în medie. Compoziţia granulometrică, de asemenea, arată o preponderenţă a fracţiunilor mici la cretă de la 0,15 mm în proporţie de 74%, în timp ce aceleaşi fracţiuni granulometrice la calcar ating abia 16%.

Superfosfatul brut (de cameră) care a servit la încercările de laborator, prezintă următoarea analiză medie în procente :

P_2O_5 solubil apă	16,09
P_2O_5 liber	11,22
P_2O_5 asimilabil	17,13
P_2O_5 total	20,54
SO_4	36,10
Umiditate	12,44

Probele de laborator pentru aprecierea timpului de maturizare au arătat :

Timpul în zile	Aciditäţi libere în P_2O_5%
1	11,89
2	11,04
3	10,90
4	10,10
5	9,58

Din probele efectuate la administrarea neutralizantului rezultă următoarele :

Varianta cu calcar

Analiza superfosfatului (probă din depozit) în procente :

P_2O_5 solubil în apă	18,60
P_2O_5 liber	7,07
P_2O_5 asimilabil	19,61
P_2O_5 total	20,64
SO_4 total	37,15
Umiditate	9,60

Coeficient de randament :

$$\frac{P_2O_5 \text{ total apatită}}{P_2O_5 \text{ total superfosfat}} = \frac{38,93}{20,64} = 1,88.$$

Coeficient de descompunere :

$$\frac{P_2O_5 \text{ total asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} = \frac{19,61}{20,64} = 0,95$$

Sita	P_2O_5 liber la 24 ore	P_2O_5 liber la 72 ore	P_2O_5 liber la 120 ore
0,6	5,98	5,55	5,06
0,42	5,69	5,49	5,00
0,315	5,55	5,25	4,84
0,2	5,38	5,12	4,42
0,15	5,34	4,84	4,20
0,105	4,49	3,70	3,48
0,075	3,2	3,02	2,78
0,056	2,77	2,42	2,70
sub 0,056	2,77	2,42	2,17

În varianta neutralizării cu calcar se constată, după 24 ore, o scădere a acidităţii de la 7,07% la 3,2% pentru adaosul de fracţiuni fine de 0,075 mm, care se menţine sau scade prea puţin după 72 de ore, respectiv după 120 ore.

În acelaşi timp pentru fracţiunile mari pînă la 0,6 mm menţinerea acidităţii libere la 5,98 după 24 de ore şi variaţii neînsemnate după 72 ore, respectiv 120 ore, implică contribuţia prea slabă a fracţiunilor mari la procesul de neutralizare.

Scopul final propus de a se ajunge la 2% aciditate liberă exprimată în P_2O_5 s-a atins în situaţia ante-

rioară, lucrînd cu 4,4% calcar la finețea de 0,056 mm (2,77% P_2O_5 liber).

Excesul de calcar pînă la 10% la aceleași condiții de finețe a condus la reducerea acidității libere pînă la 1,35%, în schimb conținutul de substanță activă a scăzut cu peste 1% P_2O_5 în loc să crească după o perioadă de 7 zile.

Varianta cu cretă

Analiza superfosfatului utilizat la neutralizare (probă din depozit) în procente :

P_2O_5 solubil în apă	18,24
P_2O_5 liber	6,20
P_2O_5 asimilabil	19,52
P_2O_5 total	20,59
SO_4 total	37,27
Umiditate	9,42

Coeficient de randament :

$$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} = \frac{19,52}{20,69} = 0,94$$

Coeficient de randament :

$$\frac{P_2O_5 \text{ total apatită}}{P_2O_5 \text{ total superfosfat}} = \frac{38,93}{20,69} = 1,88$$

Sita	P_2O_5 liber la 24 ore	P_2O_5 liber la 72 ore
0,6	3,95	3,92
0,42	3,74	3,70
0,315	3,63	3,60
0,2	2,99	2,77
0,15	2,55	2,56
0,105	2,56	2,50
0,075	2,28	2,27
0,056	2,21	2,20
sub 0,56	2,14	2,10

Observații: Neutralizarea s-a făcut cu cantitatea de cretă reieșită din reacția stoechiometrică urmărind ca P_2O_5 liber final să fie 2%. S-a lucrat cu 3,2% cretă.

În varianta neutralizării cu cretă, folosind un superfosfat cu 6,2% P_2O_5 liber, se ajunge după 24 ore la o scădere mai pronunțată cu aproape 2% în cazul fracțiunilor mari (de la 6,2% P_2O_5 liber la 3,95% față de 5,98% P_2O_5 liber cît s-a obținut în situația calcarului). În fracțiunile mici (0,075 mm) se atinge 2,28% P_2O_5 liber după 24 ore, față de 3,2% în același timp obținut la calcar.

Scăderea în timp, după 72 ore a acidității libere în continuare este foarte mică. Cantitatea de cretă adăugată s-a făcut într-o proporție mai mică decît la calcar (3,2% față de 4,4%).

Administrarea cretei cu finețea de 0,075 mm ca adaos neutralizat la un superfosfat umezit pînă la 18,53% apă și avînd 5,64% P_2O_5 liber, a urmărit aspectul neutralizării în situația cerută de procesul tehnologic la umezitor (granulator).

Timpul, min	P_2O_5 liber în procente
5	2,38
10	2,31
15	2,38
20	2,31
25	2,34
30	2,34
35	2,20
45	2,38
55	2,31
65	2,14
95	2,20

Viteza de uscare a superfosfatului de mai sus (temperatura de uscare la 120°C)

Timpul, min	H_2O evaporată, %	Umiditate, %
15	2,26	16,27
30	5,25	13,05
45	6,20	12,35
60	16,30	2,23
75	18,53	0
90	18,53	0

S-a examinat variația acidității libere în timp, constatîndu-se o scădere pînă la 2,38% care, reluată din 5 în 5 min, nu a prezentat variații în timp de 95 de min peste limitele 2,20—2,30% P_2O_5 liber.

În același timp uscarea la 120°C, urmărită la intervale de timp de 15 min de la 16,27% a devenit 0 după 75 minute.

Din cele de mai sus, se concretizează :

— Rolul calității adaosului neutralizant — creta — ca factor tehnic și economic.

— Importanța fineței adaosului neutralizant.

— Aspecte de verificare ale unor condiții ale procesului de granulare legate de condițiile de neutralizare.

Premisele obținute conduc și la concluzia că există posibilități ale scurtării timpului de neutralizare. În acest scop, se vor relua lucrările privind aspectele expuse mai sus și comportarea acestei faze cu limitarea timpului sub 24 ore.

LABORATOR

SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ A AMESTECULUI DE CLOR MOLECULAR ȘI ACID CLORHIDRIC GAZOS

Dr. M. Filipescu și chimist M. Aurelian

În ultimii ani s-au introdus în țara noastră metodele geochimice la prospectarea zăcămintelor de petrol, metoda cartării gazelor și metoda bituminologică. Gazele care se obțin în lucrările de cartare au un conținut în hidrocarburi care variază de cele mai multe ori între 10^{-2}% și 10^{-5}% în volume.

Analiza unor probe de gaze cu un conținut în hidrocarburi atît de scăzut nu se poate executa prin procedeele obișnuite de analiză a gazelor, impunîndu-se metode și aparate cu o sensibilitate mult mai mare.

Lucrările autorilor s-au îndreptat în direcția elaborării unei metode care să permită determinarea hidrocarburilor, ce se găsesc în gazele recoltate în concentrații foarte reduse.

Metoda autorilor se bazează pe microclorurarea hidrocarburilor gazoase parafinice din gazul de ana-

lizat şi dozarea nefelometrică a acidului clorhidric care ia naştere. Din cantitatea de acid clorhidric obţinută se calculează conţinutul în hidrocarburi al gazului supus analizei. Metoda are o mare sensibilitate putîndu-se doza cu ajutorul ei cantităţi de hidrocarburi pînă la 2.10^{-4} ml hidrocarburi conţinute în 50 ml gaz.

În articolul de faţă se va arăta unul dintre aspectele microclorurării hidrocarburilor cu ajutorul clorului molecular şi anume: separarea excesului de clor de acid clorhidric format în timpul clorurării.

Soluţiile posibile în rezolvarea acestei probleme, sînt două: prima, microdozarea directă a acidului clorhidric în prezenţa clorului molecular, a doua, separarea acidului clorhidric de clor şi apoi microdozarea lui.

Prima soluţie, aceea a dozării acidului clorhidric în prezenţa clorului, nu a dat rezultate, metodele clasice fiind mult prea puţin sensibile. De asemenea, metodele nefelometrice pentru dozarea ionului clor nu pot fi utilizate în prezenţa clorului molecular. Din aceste motive autorii au fost nevoiţi să se oprească la cea de-a doua soluţie, a separării mai întîi a acidului clorhidric de clorul molecular iar apoi dozarea lui nefelometrică.

În privinţa separării clorului molecular de acidul clorhidric, literatura este foarte săracă. Singura indicaţie în legătură cu această separare a fost găsită în tratatul de chimie analitică al lui T r e a d w e l l [1], care arată că prin agitarea unui amestec de clor şi acid clorhidric cu mercur, clorul se separă de acidul clorhidric şi se combină cu mercurul sub formă de clorură mercuroasă:

$$2Hg + Cl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2$$

acidul clorhidric rămînînd netransformat.

Această observaţie a condus, în prima fază a cercetărilor autorilor, la precizarea unei metode pentru separarea celor două gaze. Modul de lucru a fost următorul: în tubul de sticlă în care se făcea clorurarea (reactor) şi în care se găsea clorul şi acidul clorhidric, s-au introdus cîteva grame de mercur. S-a agitat amestecul pînă la dispariţia completă a clorului şi după aceea s-a extras acidul clorhidric rămas cu soluţie diluată de acid azotic. În modul acesta s-a obţinut acidul clorhidric în soluţie, iar clorul sub formă de clorură mercuroasă. După separarea prin filtrare a clorurii mercuroase şi a mercurului nereacţionat, acidul clorhidric a fost dozat nefelometric.

Tratamentul cu mercur şi separarea sării mercuroase de mercurul neintrat în reacţie sînt operaţii cu acţiune toxică (mai ales cînd se lucrează în serie) care cer mare atenţie din partea chimistului. În ultimii doi ani, în laboratorul în care s-a lucrat, s-au manifestat, la unii din chimişti care utilizau această metodă, intoxicaţii cu mercur, din fericire fără urmări grave.

Acest motiv, în primul rînd, şi în al doilea rînd dorinţa de perfecţionare a metodei au determinat găsirea unui mijloc mai uşor şi mai rapid pentru separarea celor două gaze şi anume: metoda cromatografică.

În urma unei serii de încercări făcute pentru separarea clorului de acidul clorhidric gazos, s-a observat că, dacă într-un tub de sticlă ai cărui pereţi sînt umectaţi, se introduce un amestec de clor şi acid clorhidric şi se încearcă eluarea acestor gaze cu ajutorul unui curent de bioxid de carbon, clorul este eluat în întregime, în timp ce acidul clorhidric este reţinut cantitativ pe pereţii tubului de sticlă*). În modul acesta se obţine o separare cantitativă a celor două gaze, fiecare din ele putînd fi apoi dozat separat.

*) Acidul clorhidric poate fi îndepărtat şi el din coloană prin eluare cu bioxid de carbon, însă numai la o temperatură peste 100°C.

Această observaţie a condus la punerea la punct a unei metode cantitative de separare a celor două gaze. Metoda se bazează pe solubilitatea diferită a acidului clorhidric, clorului şi bioxidului de carbon în apă. Acidul clorhidric, la presiunea obişnuită şi la 20°C, este de aproape 200 de ori mai solubil în apă decît clorul molecular [2].

În fig. 1 se vede schiţa instalaţiei utilizată în încercările autorilor.

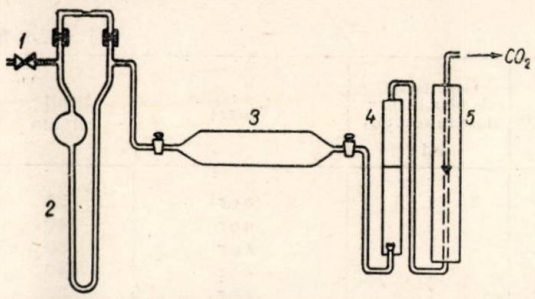


Fig. 1. Instalaţie pentru separarea acidului clorhidric gazos de clorul molecular;

1—clemă pentru reglarea debitului de CO_2; *2*—reometru pentru măsurarea debitului de CO_2 la intrare; *3*—tub de sticlă cu robinet cu două căi; *4*—vas de prindere pentru clor; *5*—rotametru pentru măsurarea debitului de CO_2 la ieşire.

Această instalaţie se compune dintr-un tub cu bioxid de carbon, un ventil de reducerea presiunii, o clemă cu şurub *1* pentru reglarea debitului de bioxid de carbon, un reometru *2* pentru măsurarea debitului de bioxid de carbon care intră în aparat, un tub de sticlă orizontal *3* cu diametrul în jurul a 25—30 mm şi lung de 200—250 mm, prevăzut la un capăt cu un robinet cu două căi, iar la celălalt capăt cu un robinet cu o singură cale. Acest tub se vede în fig. 2

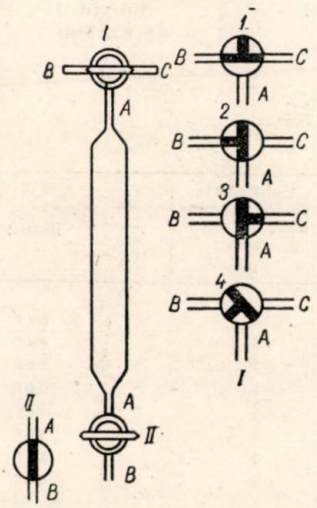


Fig. 2. Reactor.

avînd un vas de prindere *4*, în care se colectează clorul eluat. Vasul este construit dintr-un tub de sticlă vertical cu diametrul de 10 mm şi lungimea de 300 mm, prevăzut la partea de jos cu un tub subţire pentru intrarea clorului şi un filtru poros pentru pulverizarea gazului care intră în acest tub. La partea de sus, vasul este prevăzut cu un tub pentru ieşirea gazelor. În sfîrşit, ultima piesă a instalaţiei, este un rotametru *5* pentru măsurarea debitului de bioxid de carbon care iese din aparat. Legăturile între toate piesele instalaţiei sînt făcute prin racorduri de sticlă şi tuburi de cauciuc.

În instalația de mai sus s-au făcut încercări de eluare cu fiecare din cele două gaze : mai întîi cu clorul și apoi cu acidul clorhidric, apoi cu amestecuri din ambele gaze. Procedeul de lucru a fost următorul : s-a introdus în coloana de sticlă *3* umectată cîte un ml clor sau acid clorhidric. După aceasta, gazul din tub a fost eluat cu ajutorul unui gaz purtător în diferite condiții de lucru, variind eluantul, debitul și timpul de eluare, precum și forma și mărimea coloanei. Gazul eluat a fost prins în vasul de prindere *4*. S-a determinat apoi în gazul rămas în coloană după eluare și în gazul eluat, clorul și acidul clorhidric. Rezultatele acestor încercări au fost trecute în tabela 1 pentru încercările cu clor, în tabela 2 pentru acelea cu acid clorhidric și în tabela 3 cele cu amestec de acid clorhidric și clor.

Tabela 1

ÎNCERCĂRI CU CLOR

Nr. crt.	Cantitățile de clor introduse în reactor, ml	Eluant	Debit, ml/min	Timp de eluare, min	Cantitățile de clor rămase în reactor după eluare		Cantitățile de clor eluat	
					ml	%	ml	%
1	1	aer	20	6	0,6	60	0,4	40
2	1	aer	40	6	0,01	1	0,99	99
3	1	aer	80	6	0,004	0,4	0,996	99,6
4	1	aer	140	6	0,002	0,2	0,998	99,8
5	1	aer	80	2	0,5	50	0,5	50
6	1	aer	80	4	0,01	1	0,69	99
7	1	aer	80	6	0,004	0,4	0,996	99,6
8	1	aer	80	10	0,004	0,4	0,996	99,6
9	1	bioxid de carbon	20	6	0,5	50	0,5	50
10	1	bioxid de carbon	40	6	0,004	0,4	0,996	99,6
11	1	bioxid de carbon	80	6	0,0004	0,04	0,9996	99,96
12	1	bioxid de carbon	140	6	0,0003	0,03	0,9997	99,97
13	1	bioxid de carbon	80	2	0,45	45	0,55	55
14	1	bioxid de carbon	80	4	0,004	0,4	0,996	99,6
15	1	bioxid de carbon	80	6	0,0004	0,04	0,9996	99,96
16	1	bioxid de carbon	80	10	0,0004	0,04	0,9996	99,96

Tabela 2

ÎNCERCARE CU ACID CLORHIDRIC

Nr. crt.	Cantitățile de HCl introduse în reactor, ml	Eluant	Debit, ml/min	Timp de eluare, min	Cantitatea de HCl rămasă în reactor după eluare, ml	Cantitățile de HCl eluat	% față de cantitățile inițiale
17	1	aer	20	6	1,0		
18	1	aer	40	6	1,0		
19	1	aer	80	6	1,0		
20	1	aer	140	6	0,99	0,01	1
21	1	aer	80	2	1,0		
22	1	aer	80	4	1,0		
23	1	aer	80	6	1,0		
24	1	aer	80	10	1,0		
25	1	bioxid de carbon	20	6	1,0		
26	1	bioxid de carbon	40	6	1,0		
27	1	bioxid de carbon	80	6	1,0		
28	1	bioxid de carbon	140	6	0,98	0,02	2
29	1	bioxid de carbon	80	2	1,0		
30	1	bioxid de carbon	80	4	1,0		
31	1	bioxid de carbon	80	6	1,0		
32	1	bioxid de carbon	80	10	1,0		

Tabela 3

ÎNCERCĂRI CU AMESTEC DE CLOR ŞI ACID CLORHIDRIC

Nr. crt.	Amestec $HCl + Cl_2$		Eluant	Debit, ml/min	Timp de eluare, min	HCl rămas în reactor	Cl_2 rămas în reactor	HCl eluat, ml	Cl_2 eluat, ml
	HCl ml	Cl_2 ml							
33	1	1	bioxid de carbon	80	6	1	0	0	1
34	0,8	1	bioxid de carbon	80	6	0,8	0	0	1,01
35	0,5	1	bioxid de carbon	80	6	0,51	0	0	1,01
36	0,3	1	bioxid de carbon	80	6	0,29	0	0	1
37	0,1	1	bioxid de carbon	80	6	0,1	0	0	0,98
38	1	0,8	bioxid de carbon	80	6	1,01	0	0	0,81
39	1	0,5	bioxid de carbon	80	6	0,99	0	0	0,5
40	1	0,3	bioxid de carbon	80	6	1	0	0	0,32
41	1	0,1	bioxid de carbon	80	6	1	0	0	0,11

Din cercetarea tabelelor se pot trage următoarele concluzii :

1. Clorul se eluează atît cu aer cît şi cu bioxid de carbon, metoda din urmă fiind mai eficace.

2. Prin variaţia debitului gazului transportor şi timpului de eluare s-a ajuns la condiţiile optime de eluare a clorului : debit 80 ml/min, timp de eluare 6 min.

3. Acidul clorhidric nu se eluează nici cu aer şi nici cu bioxid de carbon în condiţiile noastre de lucru.

4. În amestec, clorul şi acidul clorhidric, se comportă la fel ca şi în cazul cînd sînt singure.

de 6 min cu un debit 80 ml/min. S-a determinat acidul clorhidric, rămas în tub şi acidul clorhidric eluat. Cantitatea de acid clorhidric rămas în tub s-a împărţit prin suprafaţa interioară a tubului exprimată în cm^2. Rezultatele au fost trecute în tabela 4.

Din tabela 4 se vede, în primul rînd, că tuburile de sticlă uscate nu reţin acidul clorhidric, după cum era şi de aşteptat, şi că fenomenul reţinerii se datoreşte numai absorbţiei acidului clorhidric de către apa care se găseşte pe pereţii reactorului. Cantităţile de acid clorhidric absorbite pe cm^2 de suprafaţă, variază în limite cuprinse între 0,12—0,3 ml/cm^2, ceea ce conduce la capacităţi de absorbţie destul de mari ;

Tabela 4

Nr. crt.	Reactorul	Volum, ml	Diametru, cm	Suprafaţa, cm^2	Starea	HCl introdus, ml	HCl eluat, ml	HCl rămas în reactor, ml	HCl absorbit pe cm^2 de reactor
1	R_2	57	2,74	74,6	umedă	24,4	12,8	11,6	0,14
2	R_2	57	2,74	74,6	umedă	20,5	8,5	12,0	0,16
3	R_2	57	2,74	74,6	uscată	31,0	31,0	0	0
4	R_2	57	2,74	74,6	uscată	42,0	42	0	0
5	R_9	240	4,6	223	umedă	207,7	137,6	70,1	0,31
6	R_9	240	4,6	223	umedă	204,0	143,1	60,9	0,27
7	R_8	11	0,6	66	umedă	20,1	4,8	15,3	0,25
8	R_8	11	0,6	66	umedă	29,2	15,2	14,0	0,21
9	R_8	11	0,6	66	uscată	10,3	10,3	0	0
10	R_4	125	2,5	243	umedă	93,7	63,3	30,4	0,12
11	R_4	125	2,5	243	uscată	70,5	70,3	0	0
12	R_4	125	2,5	243	umedă	17,6	0	17,6	
13	R_4	125	2,5	243	umedă	20,1	0	20,1	
14	R_2	57	2,74	74,6	umedă	9,1	0	9,1	
15	R_8	11	0,6	66	umedă	3,4	0	3,4	

Pentru a stabili cantitatea maximă de acid clorhidric care poate fi reţinută pe pereţii de sticlă umectaţi ai tubului de sticlă (cantitatea pe care am numit-o capacitate de absorbţie a tubului) s-au făcut următoarele încercări : în tuburi de forme şi volume diferite, cu pereţii umezi sau uscaţi, s-au introdus cantităţi diferite de acid clorhidric gazos, s-au eluat apoi cu bioxid de carbon în condiţiile stabilite timp

astfel un tub de sticlă cu un volum de 240 ml, poate reţine pînă la 70 ml HCl, iar un alt tub, cu un volum de 125 ml reţine pînă la 30,4 ml, ceea ce înseamnă că se poate lucra şi cu cantităţi mult mai mari de HCl ; aceasta depinde însă de suprafaţa interioară a tuburilor.

Pentru a se vedea mai clar comportarea clorului la eluare s-au trasat diagramele din figurile 3, 4 şi 5.

În fig. 3 se vede variația cantității de clor rămasă în tub prin eluție cu bioxid de carbon în funcție de timp. Se vede că în primele 4 min deplasarea clorului din reactor este aproape completă : 99,6% la un debit de 80 ml/min.

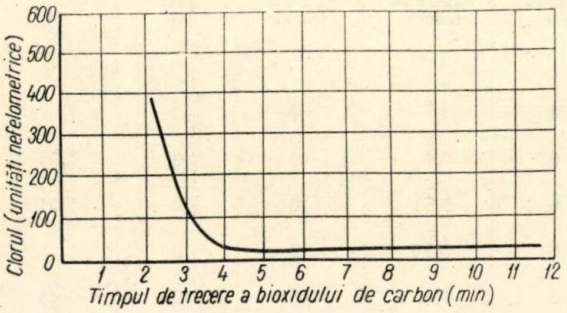


Fig. 3. Eluarea clorului cu bioxid de carbon la un debit de 80 cm³/min.

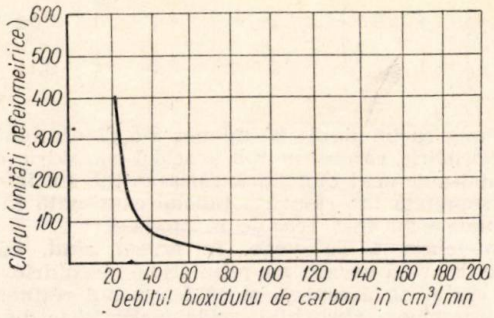


Fig. 4. Eluarea clorului după 6 min.

În fig. 4 se dă cantitatea de clor rămasă în tub după 6 min de eluare cu debite diferite de bioxid de carbon. La debite sub 80 ml/min eluarea nu este completă. Peste această valoare eluarea este cantitativă.

În fig. 5 se dă cantitatea de clor eluată în funcție de timp, la diferite debite : curba *1* reprezintă cantitatea de clor eluat în funcție de timp, la un debit de 40 ml/min. Curba *2* arată clorul eluat la un debit de 80 ml/min, iar curba *3* cantitatea de clor la un debit de 140 ml/min. Eluarea cea mai bună se obține cu un debit de 140 ml/min, curba de eluare fiind aproape simetrică. Rezultate bune se obțin și la un debit de 80 ml/min, cînd după 3 min eluarea clorului este completă. Rezultate slabe se obțin la eluare cu un debit de 40 ml/min. În acest caz, după 6 min în coloană s-a mai găsit încă clor.

În metoda de lucru a autorilor pentru separarea clorului de acid clorhidric, ei s-au oprit la un debit de bioxid de carbon de 80 ml/min, acesta fiind debitul minim necesar pentru o eluare completă a clorului, în timp util.

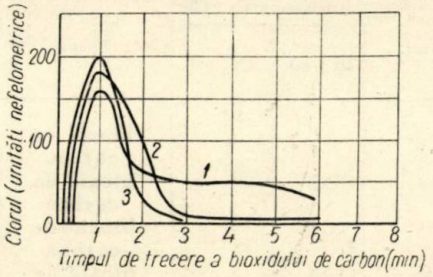


Fig. 5. Eluarea clorului cu bioxid de carbon la debite diferite.

În încercările descrise mai sus, dozarea acidului clorhidric și a clorului molecular au fost făcute în modul următor : cantitățile mai mari de 0,1 ml acid clorhidric au fost dozate după metoda Volhard. Pentru cantități mai mici, pînă la 0,0004 ml, s-a recurs la metoda nefelometrică cu azotat de argint a lui A. E. Lamb, care a fost adaptată la mijloacele de lucru ale autorilor. Determinările nefelometrice s-au făcut cu fotometrul Pulfrich, adaptat pentru acest fel de determinare. Calculul cantităților de acid clorhidric s-a făcut cu ajutorul unei curbe de etalonare, construită în prealabil, cu ajutorul unei soluții de clorură de sodiu de concentrații cunoscute.

Prin această metodă s-au putut determina pînă la 0,0004 ml sau 0,6 γ HCl.

Pentru determinarea clorului molecular s-au utilizat următoarele metode :

— pentru cantități de clor mai mari de 0,1 ml, metoda clasică — absorbția în soluție de iodură de potasiu și determinarea iodului pus în libertate cu soluții de tiosulfat ;

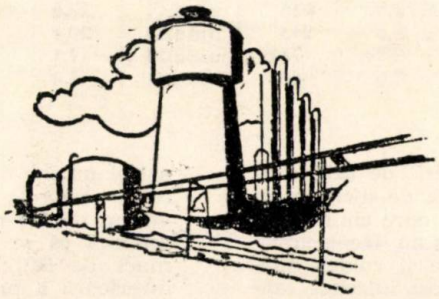
— pentru cantități de clor sub 0,1 ml, s-a utilizat metoda Dragt și Mellon, cu *o*-tolidină (dimetil-3-3′-diamino-4-4′-difenil), care dă o colorație galbenă cu clorul în soluție acidă.

Concluzii

Încercările descrise mai sus au condus la stabilirea unei noi metode fizice de separare cantitativă a clorului molecular de acidul clorhidric gazos. Metoda este extrem de simplă, atît ca procedeu, cît și ca aparatură. Ea ar putea fi extinsă și la separarea altor gaze sau vapori prin schimbarea fazei lichide și a eluantului.

BIBLIOGRAFIE

1. Treadwell F. P., Analitical Chemistry, New-York, vol. I, pag. 305—306, 1949.
2. * * *, Manualul ing. chimist, vol. II, Editura Tehnică, p. 1 228, 1953.



DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ RAPIDĂ A FIERULUI ŞI MANGANULUI DIN MINEREURI PENTRU ANALIZA DE SERIE

Ing. M. Ionescu şi chim. Domnica Dumitrescu

Metoda de analiză polarografică aduce avantaje reale în cadrul industriei miniere, unde minereurile prezintă compoziţii complexe şi ridică numeroase probleme privind separarea ionilor ce se interferează.

În acest caz analiza polarografică poate fi folosită cu succes la stabilirea conţinutului chimic al probelor geologice, cît şi în procesele de preparare a minereurilor, la controlul funcţionării instalaţiilor.

Din aceste motive în „Institutul de Cercetări Miniere" (ICEMIN) s-a insistat mult asupra punerii la punct a unor metode polarografice care să permită acoperirea unui mare număr de analize fără însă ca să sufere exactitatea determinărilor (calitatea lor).

Articolul de faţă se referă la determinarea polarografică a Fe şi Mn din minereuri.

Pentru dozarea polarografică a Fe şi Mn, literatura de specialitate [1,3,4,5,8,7,11] este destul de bogată în date referitoare la determinările treptelor de reducere, de oxidare anodică sau de oxido-reducere în diferiţi electroliţi.

Aceste două metale putînd avea mai multe valenţe se comportă în determinările polarografice în funcţie de valenţa şi compoziţia chimică a soluţiei în care se găsesc.

La reducerea catodică, pe cînd ionii de Mn se depun pe catodul de mercur picător, ionii ferici nu suferă decît o reducere la ioni feroşi, urmînd ca reducerea completă însoţită de depunerea catodică a metalului să se producă la un potenţial negativ mai mare.

Practic reacţia se limitează la reducerea ionului feric la ion feros.

M. Stackelberg indică în „Polarographische Arbeitsmethoden" [6] toate soluţiile de bază în care se pot reduce ionii de Fe^{3+} la Fe^{2+}, sau Fe^{2+} la FeO.

Astfel, reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} are loc în următoarele soluţii: hidroxil alcalin *n*, NH_3—NH_4Cl *n*, oxalat *M*, citrat 0,5 *M*.

Reducerea Fe^{2+} la FeO se poate obţine în afară de soluţiile mai sus amintite şi în cloruri, în sulfocianuri şi azotaţi.

Este de reţinut faptul că potenţialul de jumătate de treaptă este în toate cazurile cuprins între —1,32 şi —1,57 V.

De asemenea, se precizează că domeniul de *p*H al soluţiilor folosite trebuie să fie în unele cazuri 6, ajungînd chiar pînă la un *p*H 10, prin folosirea de soluţii tampon (amoniac şi clorură de amoniu).

După cît se vede, soluţiile acide ale sărurilor ferice nu sînt întrebuinţate pentru ridicarea treptei caracteristice deoarece în acest mediu potenţialul de reducere al Fe^{3+} la Fe^{+2} este foarte pozitiv (+0,03 V), astfel că după începerea curbei, curentul de difuzie creşte (la fel ca la Sb^{5+}, Ag).

În privinţa comportării anodice Kalovsek [7,9] arată că la anodul de mercur picător ionii metalelor polivalente se pot oxida de la valenţă minimă la una intermediară sau de la una intermediară la cea maximă ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$).

Verdier a fost primul care a descris oxidarea anodică a Mn în soluţii 4 *n* de hidroxizi în prezenţă de acid tartric 5%.

Alţi autori au folosit ca mediu reducător sulfitul de sodiu în scopul de a obţine Mn în formă bivalentă, în prezenţă de NH_3 — NH_4Cl.

Novak şi Spalenka au determinat Mn în Al şi Zn metalic lucrînd în soluţie amoniacală şi cu metol ca reducător.

Oxidarea anodică a Fe prezintă particularitatea că ionul Fe^{2+} se oxidează normal devenind ion Fe^{3+} la un potenţial de + 0,47 V, adică la un potenţial mai pozitiv decît acela la care se dizolvă mercurul anodic.

Din această cauză nu poate fi determinat polarografic.

La rîndul său ionul Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+} la potenţialul de + 0,03 V. Dacă s-ar putea face polarograma unei soluţii care să conţină ioni de Fe^{2+} şi Fe^{3+}, făcînd ca potenţialul electrodului picător să varieze de la 0,60 V la 0,3 V, s-ar obţine o curbă cu două trepte, la înălţimi egale dar bine separate una de alta.

S-a observat însă că în soluţii de citrat, tartrat, amoniac (Kalovsek) şi trietanolamină (Novak) treapta de oxidare anodică a complexului feros se continuă cu treapta de reducere a complexului feric fără întrerupere. Acest lucru se explică prin faptul că Fe poate să dea, la două valenţe diferite, complecşi cu acelaşi anion, iar stabilitatea complecşilor are astfel de valori încît potenţialul de la care începe oxidarea anodică a complexului Fe^{2+} spre valori pozitive este egal cu potenţialul de la care începe reducerea complexului Fe^{3+} spre valori negative.

În soluţie, complecşii celor doi ioni ai Fe formează un sistem redox cu ambele componente solubile, iar potenţialul treptei unice este chiar potenţialul redox al sistemului.

Pe polarogramă acest fenomen apare printr-o singură treaptă continuă.

Partea experimentală

Pentru rezolvarea problemei determinării Mn şi Fe, s-a pornit de la tehnica lui Riha, Ruha şi Novak, descrisă în „Metode polarografice în metalurgie" de M. Spalenka [8]. Autorii au folosit soluţie de trietanolamină.

Întrebuinţarea trietanolaminei pentru analize şi determinări cantitative a fost introdusă de Joffe; iar ca mediu pentru scop polarografic la determinarea fierului în aliaje de nichel şi molibden — de H. Wolfson.

Cazul I

În prima etapă s-au făcut încercări calitative la diferite sensibilităţi (de diferite concentraţii) din soluţii care conţineau elementele de dozat.

S-a lucrat în condiţiile propuse de autori: la 5 ml soluţie de bază s-au adăugat 5 ml trietanolamină 0,5 *M* (7,5 g $(C_2H_4OH)_3$ la 100 ml apă) şi 5 ml NaOH 5 *M*.

În acest mediu s-au obţinut paliere bine dezvoltate atît pentru mangan cît şi pentru fier, căruia trietanolamina îi deplasează potenţialul de jumătate de treaptă la — 1,08 V.

Pentru îndepărtarea oxigenului care stînjeneşte determinarea polarografică, autorii recomandă un curent de hidrogen. Folosirea hidrogenului este greoaie, necesitînd utilaje speciale pentru obţinerea lui.

Din acest motiv, după cîteva încercări, s-a întrebuinţat în locul hidrogenului gazul metan de la reţeaua de încălzire (A. Miss şi R. Chiale).

Deoarece eliminarea oxigenului din soluţiile alcaline ale hidroxizilor se face mai încet decît în soluţiile acide sau amoniacale [8], această operaţie se prelungea la 5—6 min în parte pentru fiecare probă, lucru ce micşora considerabil numărul de analize.

S-a încercat deci să se facă eliminarea oxigenului pe cale chimică. În soluții alcaline, acest lucru se realizează cu ajutorul sulfitului de sodiu [8]. În mediu alcalin, sulfitul de sodiu se oxidează ușor la sulfat, consumînd oxigenul dizolvat în soluția de analizat fără ca ionii de sulfit în exces și sulfat formați să dăuneze la polarografiere, comportîndu-se ca electroliți indiferenți. Astfel că la soluția probei cît și a etalonului s-au adăugat cîte 3 picături de soluție saturată de sulfit. După adăugarea sulfitului, soluția se analizează polarografic în prezența aerului fără nici un inconvenient.

Pentru suprimarea maximelor, autorii au folosit însăși trietanolamina, deoarece în acest scop se pot folosi unii compuși organici cu greutate moleculară mare [7,8].

Totuși, palierele obținute în acest mod, în special în cazul fierului, duceau la o măsurătoare inexactă și erori intolerabile (fig. 1).

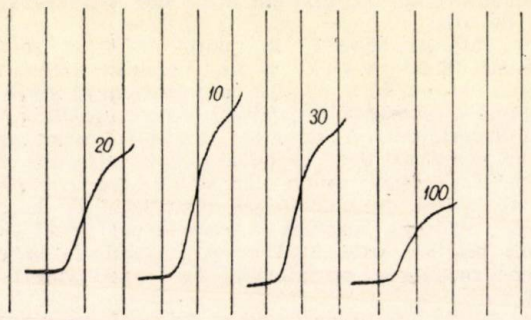


Fig. 1. Paliere obținute la dozarea Fe înainte de adăugarea gelatinei.

În scopul înlăturării acestui inconvenient s-au adăugat 4 picături de gelatină pură în concentrație de 0,5%.

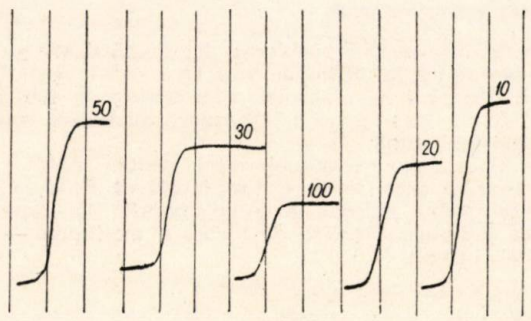


Fig. 2. Paliere obținute la dozarea Fe după adăugarea de sulfit și gelatină.

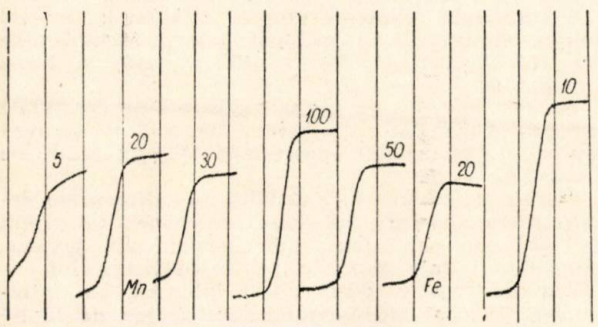


Fig. 3. Paliere de Fe și Mn obținute în condițiile experimentale propuse.

Un exces de gelatină poate modifica caracterul curentului.

Palierele obținute în aceste condiții de lucru sînt bine dezvoltate și pot fi măsurate cu exactitate (fig. 2).

S-ar părea că prin adăugarea sulfitului și gelatinei se ajunge la o diluare a soluției.

Înainte de polarografiere, după adăugarea sulfitului și gelatinei, probele au fost lăsate să stea circa $1^1/_2$—2 ore deoarece treapta Fe este mărită cu intensitatea curentului cinetic, provocată de reacția dintre ionii de Fe și H_2O_2, care apare ca produs secundar la oxidarea complecșilor în soluție alcalină datorită oxigenului atmosferic.

În acest timp, descompunerea apei oxigenate la temperatura camerei este totală și nu mai stînjenește determinarea (R i h a).

Pentru polarografierea soluțiilor s-a lucrat cu polarizație catodică în locul celei anodo-catodice, ceea ce a fost posibil deoarece atît Fe cît și Mn în mediu alcalin se oxidează destul de ușor sub acțiunea oxigenului atmosferic.

Modul de lucru

Pentru minereurile care se dezagregă cu „amestec Lunge" se cîntăresc 0,2 g minereu într-un pahar de 200 ml și se adaugă 5 ml HCl 1: 1. După evaporare la sec se adaugă 5 ml „amestec Lunge" (3 vol. HNO_3 + 1 vol. HCl). Se aduce din nou la sec și se reia cu 6 ml HCl concentrat.

Probele se reiau cu 7 ml HCl conc. și se trec într-un balon de 100 ml, aciditatea soluției fiind cuprinsă între 0,5—1 *M* HCl. Odată cu dezagregarea se produce o oxidare a ionilor Fe^{2+}.

Pentru minereurile care nu se pot dezagrega decît prin topituri alcaline, oxidarea se face cu perhidrol, după ce în prealabil topitura a fost dizolvată în acid. Se îndepărtează ulterior oxigenul prin fierbere.

Soluția de polarografiat se prepară astfel :

Într-o eprubetă se pipetează 5 ml soluție din balonul cu proba (care a fost adusă la semn), se adaugă 5 ml trietanolamină 0,5 *M* (7,5 g T.E.A. la 100 ml apă) și 5 ml NaOH 5 *M*. Se agită puternic timp de 15 s. După agitare se mai adaugă cîte 3 picături de sulfit și cîte 4 picături de gelatină 0,5%. Soluțiile astfel pregătite se lasă să stea 1/2—2 ore, după care sînt trecute în vasul polarografic.

Polarografierea se face de la 0 la 0,6 V (treapta Mn apare la —0,49 V) și apoi în continuare la o sensibilitate mai redusă a galvanometrului, de la 0,4—1,2 V (treapta Fe se află la —1,08 V).

Curbele se ridică în prezența aerului cu o polarizație catodică.

Pentru determinarea cantitativă se folosește o soluție etalon de fier și mangan pregătită în aceleași condiții.

Cazul II

Cînd proba conține mai mult mangan decît fier atunci manganul se determină ca în cazul I însă fierul se determină dintr-o soluție, după o reducere prealabilă a manganului. Pentru determinarea fierului se pipetează din nou 5 ml soluție acidă din probă într-o eprubetă, se adaugă 5 ml trietanolamină cu hidrazină (7,5 g $N(C_2H_4OH)_3$ și 3,6 g sulfat de hidrazină în 100 ml apă) și 5 ml NaOH 5 *M*.

După agitare soluția se lasă să stea 2 ore și se analizează polarografic cu o polarizație catodică de la 0,4 la 1,4 în prezența aerului.

Cînd probele conțin cupru și plumb care deformează palierele fierului și manganului, ionii acestor metale se reduc în mediu acid cu 100 mg zinc în

Tabela 1

Nr. crt.	Fe prin metoda Zimmermann. %	Fe prin metoda polarografică %
1	1,15	1,13
2	4,08	4,12
3	21,58	21,60
4	24,86	24,90
5	0,64	0,65
6	5,215	5,20
7	10,02	10,05
8	0,95	0,96
9	19,28	19,35
10	24,87	24,48
11	23 34	23,25

Tabela 2

Nr. crt.	Mn prin metoda Volhard. %	Mn prin metoda polarografică, %
1	3,13	3,14
2	1,40	1,38
3	0,78	0,75
4	4,73	4,65
5	5,69	5,71
6	8,70	8,62
7	12,05	12,25
8	15,96	15,87
9	10,79	11,00
10	9,44	9,25
11	6,64	6,62
12	8,79	8,83

pulbere. Se filtrează și din soluție se determină fierul și manganul conform metodelor I și II.

În tabelele 1 și 2 se indică rezultatele obținute prin aplicarea analizei polarografice la dozarea fierului și manganului din minereuri comparativ cu rezultatele obținute prin analiza chimică.

BIBLIOGRAFIE

1. Cozii D., Mikrochemie *31*, 37—41, 1944.
2. Wolfson H., Natura 153, 375, 1944.
3. Novak J. V. A., Riha K., J. Chem. Lysty 47, 649—51, 1953.
4. Spalenka M., Z. Anal. Chem., 128, 42—51, 1947.
5. Spalenka M., Hutnické Risty *8*, 362—363, 1953.
6. Stackelberg M., Polarographische Arbeitsmethoden p. 168.
7. Heyrovsky J., Practica Polarografică, Buc. I.D.T. 1952.
8. Spalenka M., Metode polarografice în Metalurgie, E. T. București, 1956.
9. Perovici C., Introducere în polarografie, București, 1956.
10. Miss A. și Chiale R., Rev. de Chimie, 8, 1957.
11. Fainberg S., Analiza minereurilor de metale neferoase, Moscova, 1953.

SCURTE COMUNICĂRI

I. Dema: **Determinarea gravimetrică a beriliului cu acid cinamic**

Importanța tehnică din ce în ce mai mare a beriliului cît și folosirea lui pe o scară tot mai largă în domeniul nuclear (surse de neutroni, obținerea tritiului, ca moderator etc.) au condus la numeroase cercetări pentru stabilirea unor metode de dozare cît mai bune.

În literatura de specialitate sînt menționate multe metode de determinare a acestui element, cu toate acestea problema dozării beriliului nu a fost încă rezolvată în mod definitiv.

Metodele mai des utilizate sînt cele care se bazează pe precipitarea beriliului cu amoniac, cînd se formează un precipitat gelatinos care filtrează greu și adsoarbe ioni străini. Moser și colaboratorii folosesc ca reactiv de precipitare azotitul de amoniu. Metodele de dozare a beriliului sub formă de: sulfat după V. Čupr, pirofosfat după O. Ruff și E. Stepan sau oxinat după T. Akiyama, pe lîngă faptul că necesită mult timp de lucru au și alte dezavantaje. În ultimul timp G. Spacu și Th. Pirtea au instituit o metodă de dozare foarte avantajoasă, folosind ca reactiv de precipitare mercaptobenztiazolul. În 1956 Th. Pirtea propune pentru dozarea macro- și microgravimetrică a beriliului o excelentă metodă folosind hexammina de cobalt.

Pe lîngă acestea mai sînt utilizate și combinațiile pe care le formează beriliul cu unii acizi organici: salicilic, benzoic, benzilic etc. Un reactiv asemănător este și acidul cinamic (β-fenilacrilic) care formează cu ionii de beriliu în mediu slab acid un precipitat abundent de culoare albă care se depune în scurt timp la fundul paharului. În literatura de specialitate acidul cinamic este menționat ca reactiv pentru dozarea vanadiului după F. M. Semiakin, V. V. Adamovici și N. P. Pavlova, zirconiului după Ch. Venkateswarlu și Bh. S. V. Raghava Rao și toriului după K. V. S. Krishnamurty, Ch. Venkateswarlu, A. Kolb și H. Ahrle.

În lucrarea de față se propune sarea de amoniu a acidului cinamic ca reactiv pentru determinarea gravimetrică a beriliului.

Modul de lucru. Soluția care conține ionii de beriliu se aduce la un *p*H cuprins între 5,6 și 6,5; se adaugă apoi 0,5—2g NH_4Cl solidă, în raport cu cantitatea de beriliu din probă. După aceea se precipită cu o soluție de cinamat de amoniu 10% pînă la precipitare completă. După depunerea precipitatului obținut se filtrează prin hîrtie de filtru cu bandă albastră folosind o soluție de spălare de cinamat de amoniu 2%. Datorită compoziției neunitare precipitatul este calcinat la BeO. Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Vol. soluție, ml	BeO, g	Be luat, g	Be găsit, g	Diferență, mg
1	5	0,0046	0,0017	0,0017	—
2	10	0,0101	0,0035	0,0036	+0,1
3	15	0,0148	0,0053	0,0053	—
4	30	0,0298	0,0106	0,0107	+0,1
5	10	0,0161	0,0058	0,0058	—
6	25	0,0403	0,0145	0,0145	—
7	25	0,0403	0,0145	0,0145	—
8	35	0,0564	0,0203	0,0203	—
9	50	0,0805	0,0290	0,0288	−0,1
10	50	0,0806	0,0290	0,0290	—

Titrul soluțiilor = 0,000352 și 0,000580 g/ml.

Metoda poate fi aplicată fără nici o modificare în prezența elementelor Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Ni și Tl^+ (tabela 1, probele 6—8). Se știe că dificultatea principală în dozarea beriliului constă în eliminarea interferenței Fe și Al, care de cele mai multe ori precipită împreună cu beriliul. Pentru că acidul cinamic formează precipitate stabile cu Fe și Al s-a recurs la separarea acestor două elemente de beriliu cu ajutorul $(NH_4)_2CO_3$ după T. Akiyama și în filtrat s-a dozat beriliul după procedeul stabilit (tabela 1, probele 3—5).

Concluzii. Se propune sarea de amoniu a acidului β-fenilacrilic drept reactiv pentru determinarea gravimetrică a beriliului în prezența cîtorva elemente. După filtrare și spălare, datorită compoziției neunitare, precipitatul obținut se calcinează la BeO.

Gh. Tobă : **Metodă pentru obținerea concentratelor de izomer γ H.C.H. din produsul tehnic cu 6—10% izomer γ**

În cadrul unor preocupări anterioare privind obținerea produselor bogate în izomer gamma H.C.H., arătam importanța mare ce o prezintă folosirea industrială a acestora.

Faptul că, la clorurarea benzenului după metodele cunoscute sau patentate, nu se obțin produse cu un conținut în principiu insecticid (izomer gamma) mai mare de 16—20% a ridicat necesitatea studierii extracției acestui steroizomer sau îmbogățirea produsului industrial. Toate aceste metode tind în același timp și la dezodorizarea produsului, fapt deosebit de important în tratările din agricultură și sanitație.

Partea experimentală. Se saturează o cantitate de alcool metilic cu izomer gamma H.C.H. (Lindan) la temperatura 0° pînă la —3°C, soluție ce va servi la extracțiile ulterioare.

Într-un balon cu 3 gîturi, prevăzut cu sistem bun de agitare, refrigerent cu reflux și termometru, se introduc 660 ml alcool metilic saturat în izomer gamma ca acela descris mai sus și se adaugă sub agitare 1 000 ml de H.C.H. tehnic cu un conținut de 10,74% izomer gamma determinat polarografic. Conținutul balonului este agitat 90 min în care timp temperatura se menține la 40°C. Se filtrează la vid folosind un dispozitiv încălzit, separîndu-se astfel cea mai mare parte din izomerul alfa, precum și o parte din ceilalți izomeri.

Se spală repede cu circa 100 ml metanol, saturat în izomer gamma încălzit, de asemenea, după care fracțiunea recoltată este răcită puternic la 0°C.

Se lasă totul în repaus agitînd intermitent. Se depune o pulbere albă, slab gălbuie, microcristalină care se filtrează la rece, esorîndu-se cît mai bine. Cristalele separate, analizate polarografic indică un conținut de 78—80% izomer gamma. S-au făcut experimentări recirculînd metanolul. În toate cazurile, concentrația în gamma a produsului final a fost aproximativ aceeași.

Tabela 1

Bilanț izomer γ

Numărul șarjei	Cristali intrați		Cristali epuizați		Cristali bogați		CH_3OH înainte de extracție		CH_3OH după extracție		Bilanț izomer γ	Randament extracție exprimat în γ pur	Observații
	Cantit.	Izomer γ %	Cantit.	Izomer γ %	Cantit.	Izomer γ %	Cantit.	Izomer γ %	Cantit.	Izomer γ %			
I	1 000	10,7	780	2,5 19,5	85	81 68,8	600	6,8	550	9,33 7,13	Intrat = 107 Ieșit = 102	68 %	*) Determinările analitice au fost făcute polarografic, folosind ca etalon—etalon O.M.S.
II	1 000	10,7	766	2,85 21 83	88	80 70,4	600	6,8	575	8,90 12	Intrat = 07 Ieșit = 104	70%	
III	1 000	10,7	805	2,20 17,7	90	78 70,2	600	6,8	535	8,25 7,75	Intrat = 107 Ieșit = 95,6	70%	**) Cifrele exprimă grame.
IV	1 000	10,7	816	2,15 17,5	89	81 72,09	600	9,33	560	9,83 1,96	Intrat = 107 Ieșit = 91,5	72%	***) Pierderile de CH_3OH se explică prin lipsa posibilităților de esorare.
V	1 000	10,7	791	2,55 20,1	91	78 70,98	600	9,85	570	9,98 0,70	Intrat = 107 Ieșit = 91,78	70%	
VII	1 000	10,7	805	2,50 20,5	94	81,5 75,33	600	9,38	560	9,55 1,3	Intrat = 107 Ieșit = 96,6	75 %	

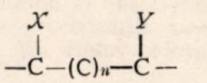
Determinarea analitică, așa cum s-a arătat, s-a făcut polarografic folosind polarizația catodică a electrodului picurător de mercur pe scara de tensiune cuprinsă între 0,6—1,8 V. Soluția de bază este acetat de sodiu *n*/10. Coloid protector tyloză 0,2%. Sensibilitatea galvanometrului 1/50. Etalon Lindan *M*/200 uscat, adus în alcool de 96°.

Datele cifrice experimentale sînt sintetizate în tabela 1.

Lucrarea a fost executată la Institutul de Igienă și Sănătate Publică R.P.R. Secția D.D.D.

G. Baiulescu și C. Ciurea: **Contribuții la studiul grupărilor analitice funcționale pentru uraniu (VI).** (Nota a II-a)

Într-o lucrare anterioară a autorilor *(Z. Anal. Chem. 166,5,1959)* pe baza studiului unor serii de reactivi organici utilizați pentru identificarea și determinarea colorimetrică a U(VI), s-a ajuns la concluzia că acest element reacționează de preferință cu acei reactivi care conțin următoarea grupare de atomi dată în forma cea mai generală :



X = OH, COOH, = O (dubla legătură în afara ciclului)

în care :

Y = OH, SH

n = 0; 1

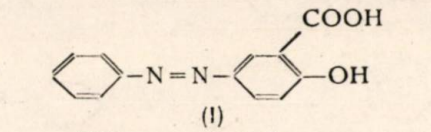
Această grupare de atomi a fost propusă drept grupare analitică funcțională pentru U(VI), în care se încadrează o serie de reactivi studiați de V. I. Kuznețov, derivați de la acidul salicilic și pirocatehină ca : acidul 5-nitrosalicilic, acidul 5-aminosalicilic, acidul 5-(4-nitro-2-sulfofenilazo)-salicilic, acidul 5-(4-sulfofenilazo)-salicilic, 4-nitropirocatehina și pirocatehina reacționînd toți cu uraniul.

Derivații acidului salicilic sînt mult utilizați pentru recunoașterea și dozarea colorimetrică a uraniului. Începînd cu folosirea salicilatului de sodiu, drept reactiv pentru determinarea colorimetrică a uraniului după A. Müller, s-au propus în continuare o serie de derivați ai acidului salicilic.

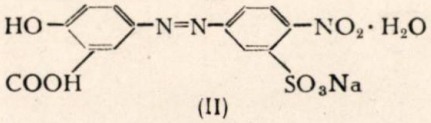
În lucrarea amintită *(Z. Anal. Chem. 166,5,1959)* s-au propus trei noi reactivi pentru determinarea colorimetrică a uraniului și anume : sarea de sodiu a acidului *p*-aminosalicilic care permite determinarea între 34,5 și 41μg U(VI)/ml, sarea de sodiu a acidului *p*-nitrobenzenazosalicilic (Alizarin Gelb R) care permite determinarea între 6,9 și 69μg U(VI)/ml și sarea de sodiu a acidului *m*-nitrobenzenazosalicilic (Alizarin Gelb G.G.) care permite determinarea între 6,9 și 82,8μg U(VI)/ml.

Într-o lucrare recentă a autorilor, care se află sub tipar, s-a propus sarea de amoniu a acidului difenil-4,4′-bis-[(azo5)-salicilic] drept reactiv pentru determinarea uraniului.

În lucrarea de față se propun 2 reactivi noi pentru determinarea colorimetrică a uraniului și anume : acidul benzen-azo-salicilic (I) și Alizarin Gelb R.S. (II).



(I)



(II)

Ambii reactivi conțin gruparea analitică funcțională pentru U(VI).

Reactivi și tehnica de lucru

a) *Reactivi.* Se utilizează o soluție de $(NO_3)_2UO_2.6H_2O$ 90% în alcool etilic cu un conținut de 138μg U(VI/ml. Primul reactiv se utilizează în soluție de concentrație 0,2% în alcool etilic, cel de-al doilea reactiv se utilizează în soluție de concentrație 0,5% în apă.

b) *Tehnica de lucru.* În baloane cotate de 10 ml se pipetează cantități cuprinse între 0,5 și 5 ml soluție de azotat de uranil, se adaugă apoi reactivul în cantitate de 3 ml în cazul reactivului (I) și 2 ml în cazul reactivului (II). Se completează la semn cu alcool etilic. Se lucrează cu o probă martor care conține aceeași cantitate de reactiv ca și proba de analizat. Citirile se fac la un spectrofotometru Pulfrich vertical tip sovietic pe filtrul M_{47}, în cazul utilizării reactivului (I) și pe filtrul M_{50} în cazul reactivului (II).

Rezultatele determinărilor sînt date în tabelele 1 și 2 pe baza cărora s-au construit curbele de culoare și de extincție din fig. 1 și 2.

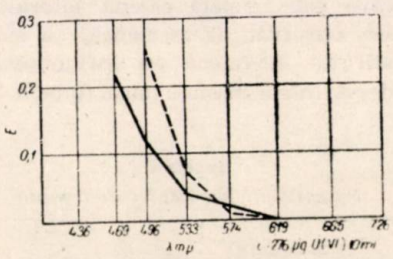


Fig. 1. Curbe de culoare :

1 - UO_2^{2+} — reactiv (I).

2 - UO_2^{2+} — reactiv (II).

Din examinarea rezultatelor din tabelele 1 și 2 și din figurile 1 și 2 se constată că metodele propuse permit determinarea uraniului între limitele 6,9 și 41,4 μg U(VI)/ml în

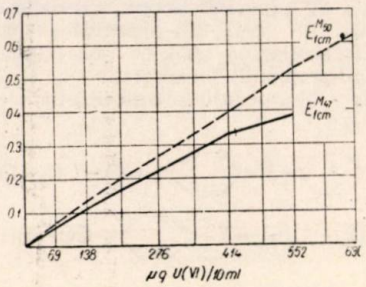


Fig. 2. Curbe de extincție :

1 - UO_2^{2+} — reactiv (I).

2 - VO^{+} — reactiv (II).

cazul utilizării primului reactiv și între 6,9 și 55,2 μg U(VI)/ml, în cazul utilizării celui de-al doilea reactiv ; pH-ul determinărilor este 4.

Concluzii

Pe baza teoriei grupărilor analitice funcționale și active se propun doi noi reactivi pentru determinarea colorimetrică a U(VI) care permit dozarea unor cantități cuprinse între 6,9 și 41,4 μg U(VI)/ml (acidul benzenazosalicilic) și 6,9 și 55,2 μg U(VI)/ml (Alizarin Gelb R. S.).

Tabela 1

λ mμ	436 mμ	469 mμ	496 mμ	535 mμ	574 mμ	619 mμ
Extincții UO_2^{2+} Reactiv (I)	Nu se poate citi	0,22	0,12	0,04	0,02	0,00
xtincții UO_2^{2+} Reactiv (II)	Nu se poate citi	Nu se poate citi	0,26	0,07	0,01	0,00

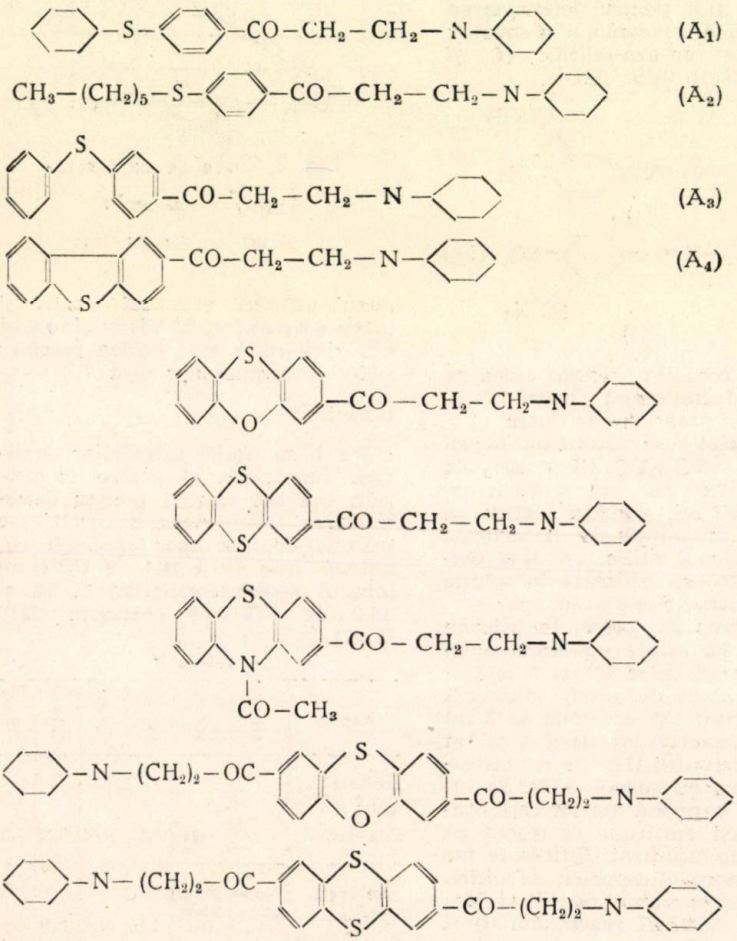
Tabela 2

μg U(VI)/10 ml	Reactiv (I), M_{47}	Reactiv (II) M_{50}
69	0,055	0,065
138	0,11	0,13
276	0,22	0,26
414	0,33	0,39
552	0,38	0,52
690	—	0,62

M. Sterescu, N. Keim și M. Popa: **Studiul polarografic și cromatografic al unor combinații noi din clasa aril-amino-alchil-tioeterilor**

În cadrul cercetărilor originale efectuate în Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din București, s-au efectuat studii polarografice și cromatografice pe hîrtie la următoarele substanțe : 4(β-piperidil - propionil) - fenil - ciclohexil-tioeter (A_1), 4(β-piperidil-propionil)-fenil-hexil-tioeter (A_2), 4(β-piperidil-

propionil)-difenil-tioeter (A_3), 2(β-piperidil-propionil)-dibenztiofen (A_4), 2(β-piperidil - propionil) - fenoxatină (A_5), 2(β-piperidil-propionil)-tiantren (A_6), 10 acetil-2(β-piperidil-propionil)-fenotiazină (A_7), 2,7 bis-(β-piperidil-propionil)-fenoxatină (A_8) şi 2,7 bis - (β-piperidil-propionil)-tiantren (A_9) :



La toate substanţele studiate s-a observat cîte o singură treaptă de electroreducere, datorită grupării cetonice din moleculă.

Studiile s-au făcut atît pe baze, cît şi pe clorhidraţii respectivi. S-a constatat o comportare diferită a funcţiei cetonice din moleculă, în cazul în care electronii neparticipanţi de la azotul grupării piperidil nu sînt blocaţi ; dozarea polarografică a acestor substanţe nu se poate face pe baze, ci numai pe clorhidraţi.

În scopul obţinerii unor trepte polarografice nete, s-au experimentat diferite sisteme de soluţii tampon, variindu-se condiţiile de *p*H şi concentraţiile.

*p*H-ul optim la care are loc electroreducerea acestor substanţe variază între 2—4. Ca electrolit de bază s-a folosit o soluţie de clorură de litiu 5% în alcool etilic 50%, iar ca supresor de maxime, soluţie de gelatină 1%. Substanţele au prezentat o treaptă de electroreducere în intervalul de la —1,4 V pînă la 2,0 V.

Treptele polarografice obţinute au verificat raportul Id/c, în limitele de concentraţii 0,04—0,08 g ; s-a verificat, de asemenea şi raportul $Id/h^{1/2}$, găsindu-se constant în limita concentraţilor de lucru.

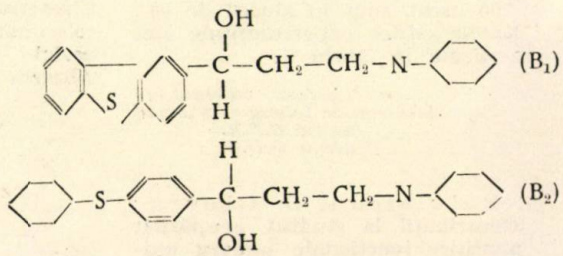
S-au stabilit potenţialele jumătăţilor de treaptă, în condiţiile dozării, constatîndu-se că potenţialele variază, în funcţie de nucleul la care este grefată catena laterală ; s-a observat, de asemenea, că substituţia în catenă nu influenţează decît într-o măsură mică (tabela 1).

Tabela 1

Potenţialele jumătăţilor de treaptă

Nr.	Substanţa cercetată	*p*H	π 1/2
1	A_1	3	−1,62 V
2	A_2	3	−1,67 V
3	A_3	3	−1,51 V
4	A_4	3	−1,58 V
5	A_5	3	−1,55 V
6	A_6	3	−1,63 V
7	A_7	3	−1,19 V
8	A_8	3	−1,57 V
9	A_9	3	−1,60 V

S-a studiat comportarea cromatografică pe hîrtie a combinaţiilor: (A_4), (A_6), (A_7), 2(β-piperidil-propan-1-ol) dibenztiofen (B_1) şi 4(β)-piperidil-propan-1-ol) fenil-ciclohexil-eter (B_2) :



Substanţele s-au aplicat ca soluţii alcoolice, în cantităţi de circa 100 γ, pe hîrtie Whatman nr. 1. Pentru substanţele (A_4), (A_6) şi (A_7), developarea s-a făcut descendent, timp de 8 ore, folosind ca dizolvant sistemul : acetonă-acetat de sodiu *n*/1, acid acetic *n*/1 (10 : 20 : 5 în volume) (sistemul I). Pentru substanţele (B_1) şi (B_2) s-a folosit sistemul formamidă-cloroform (sistemul II).

Identificarea s-a făcut cu reactiv Dragendorff sau la lampa cu vapori de mercur. Substanţele studiate au următoarele valori *Rf* (tabela 2).

Tabela 2

Valorile Rf şi sistemele de dizolvanţi folosiţi

Nr.	Denumirea substanţei	Val. *Rf*	Sistem
1	A_4	0,58	II
2	A_6	0,75	I
3	A_7	0,64	I
4	B_1	0,45	II
5	B_2	0,54	II

M. Budăi, Al. Sauciuc, M. Magazin : **Extracţia vitaminei B_{12} produsă de *Propioni bacterium***

Diferite suşe de *Propioni bacterium* produc cantităţi mari de vitamină B_{12} şi sînt utilizate pentru obţinerea acestui produs pe scară industrială. Deoarece în literatură s-au găsit indicaţii pentru eliberarea vitaminei B_{12} din masa bacteriană doar în scop analitic, după G. V. Proneakova, s-au efectuat cercetări al căror rezultat stă la baza unui proces tehnologic.

Masa bacteriană izolată printr-un procedeu original după Al. Sauciuc şi M. Budăi s-a supus diferitelor variante de extracţie la *p*H 5—6 în prezenţa a 0,50% azotit de sodiu. S-au făcut probe de extracţie la cald (menţinere 20 min în baie de apă la fierbere) şi la rece (24 ore la temperatura ambiantă), utilizînd numai apă şi apă cu diferite cantităţi de metanol, izopropanol sau *n*-butanol. Extractele apoase re-

zultate după îndepărtarea masei bacteriene epuizate prin filtrare au fost supuse unei duble purificări cu solvenți organici. Cantitatea de vitamină B_{12} extrasă s-a determinat spectrofotometric și s-a raportat la conținutul inițial determinat tot spectrofotometric după G. V. Proneakova. Pentru aprecierea gradului de purificare, s-au comparat rapoartele extincțiilor la 361 mμ și 548 mμ. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Solvent	Solvent organic adăugat, %	Randament final, %	Raport extincții	Lot lich. cultură
Extracții la cald				
Apă	—	94	3,9	a
	—	97	3,15	b
	—	95	3,3	c
	—	97	3,4	d
Apă-metanol	10	89	4,3	a
	25	97	4,2	a
	25	93	4,1	c
	30	86	3,9	d
	50	86	4,4	a
Apă-izopropanol	10	92	4,4	a
	15	88	4,7	d
Apă-butanol	4	92	3,4	b
	4	95	3,6	d
	8	88	3,25	b
	20	99	3,6	b
	40	86	3,3	b
Extracții la rece				
Apă	—	0	—	d,e
Apă-metanol	30	96	3,8	d
	30	94	3,9	e
	30	97	3,75	f
Apă-izopropanol	15	71	5,0	e
Apă-butanol	10	66	4,1	e

Din tabelă reiese că în cazul extracțiilor la cald, solventul organic adăugat nu îmbunătățește randamentul, iar extractele finale sînt mai puțin pure decît la extracția care se efectuează numai cu apă; în cazul extracțiilor la rece, lucrîndu-se numai cu apă, procesul nu are loc dacă se lucrează numai cu apă și randamentul maxim se obține numai cu utilizarea metanolului.

Se poate trage și o concluzie în privința mecanismului extracției vitaminei B_{12} din celulele bacteriene: în probele extrase la cald, complexul vitamină-proteină se distruge prin denaturarea proteinei sub acțiunea căldurii; în probele extrase la rece, denaturarea proteinei are loc sub acțiunea alcoolilor folosiți.

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice Iași

M. Sterescu și M. Popa:
Dozarea polarografică a adrenocromsemicarbazonei

Adrenocromsemicarbazona (fig. 1) se administrează ca hemostatic sub formă de comprimate (0,002 g principiu activ/1 comprimat) sau fiole (0,1 g principiu activ/100 ml soluție injectabilă):

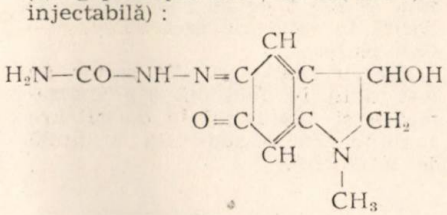


Fig. 1.

Metoda polarografică s-a dovedit a fi în cazul adrenocromsemicarbazonei, rapidă, specifică și exactă. În soluție apoasă 10% de clorură de litiu și în concentrații cuprinse între 1.10^{-2} g și 4.10^{-2} g la 100 ml se observă o treaptă de electroreducere, cu potențialul jumătății de treaptă la −0,6 V, a cărei înălțime verifică raportul $I.d/c$.

Metoda a putut fi aplicată în condiții foarte bune la dozarea adreno-

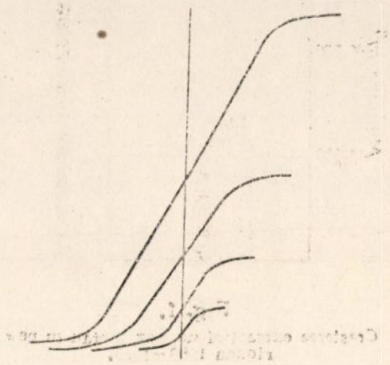


Fig. 2.

cromsemicarbazonei din fiole și comprimate. Într-un balon cotat de 100 ml se cîntărește o cantitate de pulbere de comprimate corespunzătoare la 0,02 g adrenocromosemicarbazonă; se adaugă 1 ml soluție 1% de gelatină și se completează la semn cu soluție de clorură de litiu 10%. În cazul fiolelor se pipetează într-un balon cotat de 100 ml, un volum corespunzător la 0,02 g adrenocromsemicarbazonă. Se adaogă 1 ml soluție 1% de gelatină, 10 g clorură de litiu și se completează balonul la semn cu apă. Se agită pînă la dizolvare.

Pentru dozare se pipetează într-un vas de polorografie 5 ml soluție din comprimate (nu este necesară filtrarea) sau din fiole. Se îndepărtează oxigenul prin barbotare de azot timp de 5 min și se înregistrează catodic treapta între 0 și −1 V.

Înălțimea treptei obținute se compară cu înălțimea treptei unei soluții etalon de aceeași concentrație și obținută în aceleași condiții.

Eroarea metodei nu depășește ± 1%.

CRONICĂ

Avîntul întrecerii socialiste în cinstea celui de-al III-lea Congres al P.M.R. a făcut ca în primele cinci luni ale anului muncitorii, inginerii și tehnicienii din sectorul industriei chimice să obțină succese remarcabile.

Planul producției globale în primele cinci luni ale anului 1960 a fost realizat în proporție de 102,8%. La o serie de produse chimice principale, planul de producție a fost îndeplinit astfel: sodă calcinată 119,7%, tananți de extracție și sintetici 105%, mase plastice și rășini sintetice 107%, coloranți organici 109%, îngrășăminte fosfatice 101,7%, acid sulfuric 105,1%.

În această perioadă au fost realizate o serie de produse noi. Dintre acestea amintim: patru tipuri de fire relon, stabilizator C.P.V., rășină trepanin, tanant sintetic C. F., cenușă de oase, anvelope reșapate. De asemenea, au fost puse la dispoziția unităților sanitare o serie de noi medicamente ca: Nipafungin drajeuri, Pantovit drajeuri, Sulfizol tablete, Pangastrin tablete, Heparin fiole, Trizim drajeuri, Codeină fosforică, Dionină, Fenacetol, Butazolidină, Diabetamidă, Ergotin.

Printre noii coloranți se numără: Salicil schwartz EAG, negru acid cromatibil N, negru velur, brun

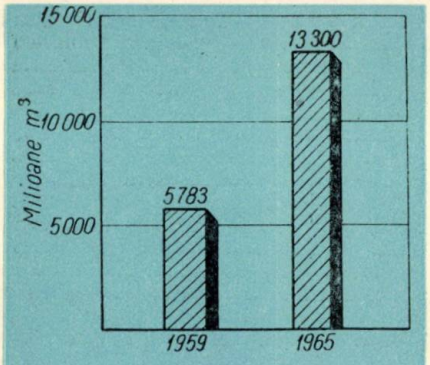


Fig. 1.
Creşterea extracţiei de gaz metan în perioada 1959–1965.

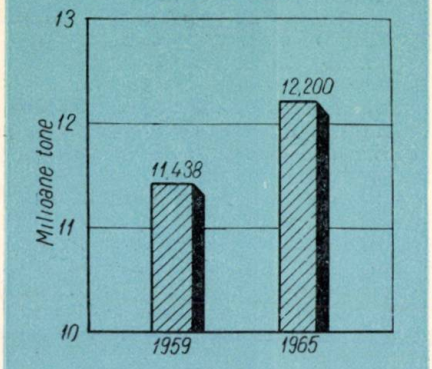


Fig. 2.
Creşterea extracţiei de ţiţei în perioada 1959–1965.

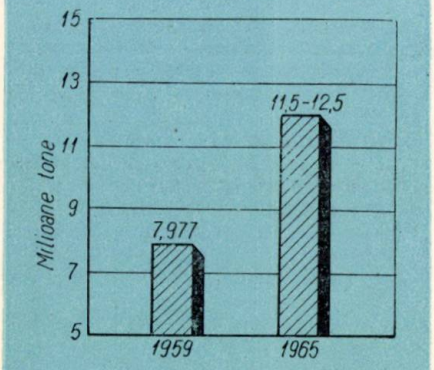


Fig. 3.
Creşterea extracţiei de cărbuni în perioada 1959–1965.

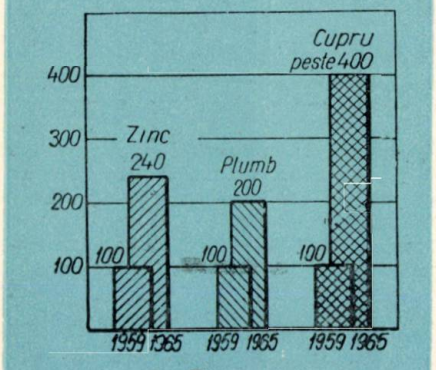


Fig. 4.
Creşterea producţiei de metale neferoase în perioada 1965 faţă de 1959.

lancel RBL, brun lancel 2 BML, diamin catekin G, brun direct rezistent RL, albastru strălucitor de sulf, negru acid cromatibil PNT.

Numărul articolelor din polietilenă şi polistiren s-a înmulţit considerabil prin : piese detaşate pentru frigoriferul Fram, piese detaşate pentru magnetofon, articole sanitare, ambalaje pentru industria de conserve, articole pentru plajă, articole pentru uz casnic. De asemenea, au fost produse ţevi industriale din mase plastice.

În primele cinci luni ale anului au intrat în producţie noi capacităţi printre care se pot cita : 4,5 t pe an streptomicină şi 1,5 t pe an aureociclină la fabrica de antibiotice din Iaşi, 24 000 t pe an amoniac şi 100 000 t pe an îngrăşăminte azotoase la Combinatul chimic din Făgăraş ; 1 500 t pe an clei sintetic la combinatul chimic I. V. Stalin ; 2 500 t pe an semiceluloză din paie la Fabrica „Prahova" Scăeni ; 2 500 t pe an monoclorbenzen la Combinatul chimic din Borzeşti ; 50 000 t pe an anvelope reşapate la fabrica chimică din Buzău, 60 000 t pe an concentrate de barită la Întreprinderea Somova — Constanţa.

Pentru muncitorii din sector au fost date în folosinţă 310 apartamente şi 120 locuri în dormitoare comune, cu o suprafaţă locuibilă de 9 100 m^2.

*

Montorii de pe şantierul fabricii de metanol, de la Combinatul chimic „I. V. Stalin" din oraşul Victoria lucrează intens pentru terminarea montajului secţiilor de oxigen, cracarea gazului metan, sinteza şi distilarea metanolului. Totodată, ei execută lucrări de finisaje ca : vopsitorie, izolaţii de conducte, nivelări de teren şi altele.

Datorită străduinţelor depuse de montori şi instalatori o mare parte din utilajele fabricii de metanol se află în rodaj mecanic, urmînd ca întreaga fabrică să intre în producţie la sfîrşitul lunii iulie a.c.

*

La Combinatul chimic „I. V. Stalin" au început recent lucrările pentru construirea unei noi fabrici de formaldehidă care va întrebuinţa ca materie primă metanolul produs în fabrica de metanol. După terminarea lucrărilor de organizare a şantierului, constructorii au trecut la turnarea fundaţiilor, pe care vor fi montate în curînd utilajele şi instalaţiile care vor funcţiona în aer liber.

Au fost, de asemenea, turnate fundaţiile şi s-au executat cofrajele scheletului din beton armat pentru clădirea grupului de comandă.

*

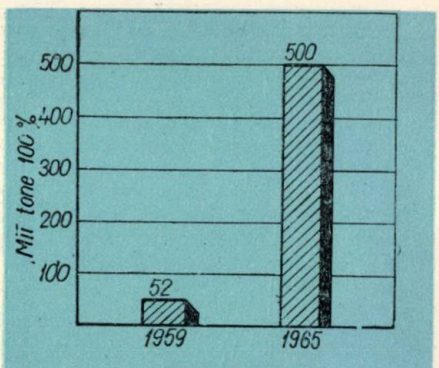


Fig. 5.
Creşterea producţiei de îngrăşăminte minerale în perioada 1959–1965.

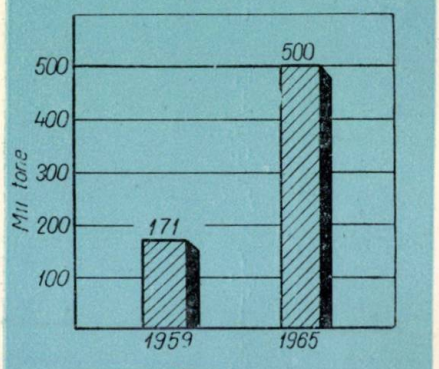


Fig. 6.
Creşterea producţiei de sodă calcinată şi caustică în perioada 1959–1965.

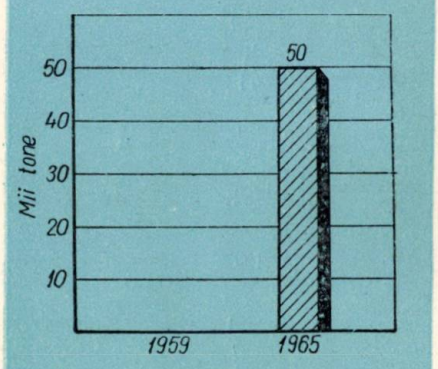


Fig. 7.
Creşterea producţiei de cauciuc sintetic în perioada 1959–1965.

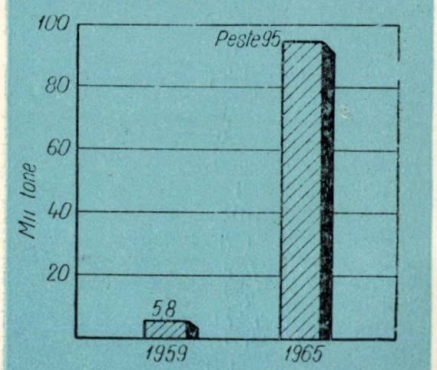


Fig. 8.
Creşterea producţiei de mase plastice şi răşini sintetice în perioada 1959–1965.

În cadrul acestui mare combinat chimic constructorii execută în prezent o serie de lucrări pentru sporirea capacității de producție a fabricii de uree. Astfel acum se toarnă fundațiile noilor instalații pentru utilajele de fabricare a ureei.

Importanța acestui produs se leagă de faptul că din uree și formaldehidă se obține urelitul — un clei sintetic mult solicitat în industria bunurilor de larg consum.

*

Pe marile șantiere de pe Valea Trotușului se desfășoară cu intensitate lucrările de construcții și montaje. În entuziasmul întrecerii socialiste dintre colectivele de constructori și montori de la Borzești și Chiscani succesele nu întîrzie să se facă remarcate.

*

Pe șantierul uzinei de produse sodice de la Borzești, lucrările se află în faza de finisaj. Astfel, principalele obiective: electroliza, asamblarea celulelor, purificarea saramurii, fabrica de clor, precum și rețelele electrice de înaltă tensiune, vor fi date în funcțiune în vederea începerii probelor, cu trei luni înainte de termen. Efortul colectivelor de montori de pe acest șantier a dus la depășirea planului de lucrări pe luna mai, cu 24%.

Pentru depășirea angajamentelor luate în cinstea celui de-al III-lea Congres al P.M.R., lucrul pe șantier a fost organizat pe două schimburi. În fruntea întrecerii socialiste se află brigada de fierari-betoniști condusă de Iulian Grigore, brigada de dulgheri condusă de Alexandru Fodor, brigada de mozaicari condusă de Ștefan Popescu, precum și brigăzile de instalatori conduse de Vasile Ungureanu și Ion Hruşcu.

*

Alături de șantierul uzinei de produse sodice de la Borzești, au început să apară pe o mare întindere lucrări de zidărie și prefabricate de beton armat.

Lucrările începute în luna aprilie a.c. au avansat simțitor. Cu ajutorul macaralelor pe șenile se montează în prezent o bună parte din clădirile viitoarelor secții folosind prefabricate grele de beton. Acestea sînt executate chiar în atelierele șantierului.

Încă de pe acum se profilează principalul obiectiv al uzinei: pavilionul de clorură de polivinil înălțat la zece metri, secția de frig și turnurile de răcire înălțate la 14 metri. La alte obiective ca la depozitul momomer, la gazometrul de acetilenă și la drumurile principale, se toarnă fundațiile. De asemenea, calea ferată care leagă uzina de rețeaua stației Borzești, este executată în proporție de peste 50%.

*

La întreprinderea „Anticorozivul" a început confecționarea unor piese din polimetacrilat de metil-sticlă organică.

Au fost executate experimental piese ca: bomboniere, cuve pentru developat, cupapieuri, savoniere, rigle, echere, într-o gamă variată de culori.

*

Zilele acestea a intrat în probe tehnologice la Somova, prima stație de preparare a baritei, material deosebit de util pentru îngreunarea noroaielor de foraj în industria petroliferă.

Materia primă este extrasă din minele de barită din această localitate. Proiectele au fost executate de institutele IPROMIN și IPROCHIM, iar lucrările de construcții de către colectivele trustului de construcții și montaje din Tulcea, colectivele întreprinderii miniere „Dobrogea" și ale întreprinderii de construcții și montaje din Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei.

Utilajul stației a fost fabricat la uzinele „Independența" din Sibiu și „Progresul" din Brăila. La noua stație se folosește procedeul tehnologic de fabricare prin flotație.

Prin intrarea acestei stații în funcțiune se va asigura necesarul intern de barită, înlăturîndu-se complet importul.

*

La uzina chimică ICECHIM a fost aplicat un nou procedeu de purificare a sulfatiazolului brut, printr-o inovație a unui colectiv din cadrul institutului uzinei citate.

Sulfatiazolul este trecut întîi în sare de sodiu prin dizolvare la cald în soluție de NaOH, separîndu-se cristalele de sare de sodiu pure. Acestea se dizolvă în apa condensată, soluția fiind tratată cu cărbune activ și detionit pentru decolorare. Din soluția astfel obținut sulfatiazolul este purificat cu CO_2.

Prin modificările aduse, prețul de cost al sulfatiazolului a fost redus cu 15%, economiile anuale fiind de 1 800 000 lei.

RECENZII

C. D. NENIȚESCU: **Chimie organică**, vol. I, ediția V, 837 pag., București, Editura Tehnică, 1960.

Edițiile anterioare ale lucrării acad. C. D. Nenițescu, bază de studii pentru peste 30 de promoții de studenți, sînt bine cunoscute cititorilor noștri.

Epuizarea ediției a IV-a a acestei cărți într-un interval de timp relativ scurt dovedește interesul crescînd al unor cercuri din ce în ce mai largi pentru știința chimică, ca o consecință naturală a dezvoltării intense a industriei chimiei în țara noastră, sub regimul de democrație populară.

Ediția a V-a a fostului **„Tratat elementar de chimie organică"** apărut pentru prima oară în 1928, datorită nivelului său științific și al modului de tratare — cu totul personal — al materialului, constituie unul din cele mai bune tratate de chimie organică din literatura mondială.

Strîns legată de realitățile economice prezente ale țării noastre, cartea conține un bogat material faptic și teoretic fundamental al chimiei organice.

Ca și edițiile precedente, ediția de față revizuită și îmbogățită cu cel puțin 40% material nou este primită cu mare satisfacție de toți cei ce se ocupă cu probleme de chimie organică teoretică sau practică, studenți și ingineri chimiști din institutele de cercetări și întreprinderi.

Deși tratatul conține un material mult mai bogat decît cel predat în mod obișnuit într-un curs universitar, modul de expunere clar și concis permite chiar începătorilor înțelegerea problemelor celor mai complicate ale chimiei organice și ajută orientarea lor în acest domeniu.

Spre deosebire de majoritatea tratatelor de chimie organică mai vechi care se mulțumesc cu înșirarea de substanțe și reacții, acest tratat se diferențiază de celelalte din literatură prin concepțiile noi ale autorului în ce privește modul de tratare al materialului.

Progresele recente ale chimiei se datoresc într-o mare măsură colaborării cu fizica şi chimia fizică, de aceea în tot cursul expunerii se realizează o strînsă legătură cu aceste discipline. Rezultatele avansate ale fizicii teoretice şi experimentale se îmbină armonios cu teoriile cele mai moderne ale chimiei şi cu partea descriptivă sistematică a substanţelor, ajungîndu-se la o tratare unitară a materialului.

Pentru interpretarea mecanismelor de reacţie, s-au ales din bogatul material existent în literatura de specialitate rezultatele esenţiale, care au fost apoi trecute prin prisma critică a autorului.

Clasificarea adoptată în prezentul tratat este bine cunoscută cititorilor încă din ediţiile precedente, care au servit drept bază de studiu a peste 30 generaţii de studenţi. Materialul a fost însă rescris în mare proporţie astfel încît cititorul se află în faţa unei cărţi oarecum nouă. Unele capitole complet refăcute sau nou introduse merită o menţiune specială. Astfel se dă o amploare mai mare stereochimiei substanţelor şi reacţiilor, în conformitate cu linia mondială modernă adoptată de chimia organică. Problemele dificile ale aplicării mecanicii cuantice la studiul structurii compuşilor organici sînt prezentate sub o formă clară încît pot fi urmărite cu uşurinţă. Metodele de cercetare ale fizicii noi, cu aplicaţii în chimia organică, ca spectroscopia în ultraviolet şi infraroşu, rezonanţa magnetică, electronică şi nucleară etc. reflectă ultimele progrese în acest domeniu.

O formă nouă s-a dat capitolului teoriei stării aromatice, care îmbină în mod armonios toate teoriile şi faptele în legătură cu această problemă. Sînt amplu tratate nu numai hidrocarburile aromatice clasice ci şi principalele sisteme polienice cu caracter aromatic. Mecanismul substituţiei aromatice este expus într-o lumină nouă.

Radicalilor şi ionilor organici li se consacră un capitol aparte. Chimiei carbenelor i se acordă un capitol special, subliniind astfel importanţa acestui domeniu în plină dezvoltare.

Deosebită dezvoltare s-a dat capitolului transpoziţiilor intramoleculare.

Lucrarea menţine şi o strînsă legătură cu practica, descriindu-se procesele industriale mai importante: cracarea, polimerizarea, aromatizarea, chimia acetilenei, a metanului etc., exemplificările făcîndu-se în legătură cu dezvoltările recente ale industriei.

Descoperirile şi rezultatele mai importante, menţionate în diferitele capitole ale cărţii sînt accentuate prin citarea numelor cercetătorilor mai importanţi din domeniul respectiv şi a anului la care au fost începute publicaţiile. În modul acesta cititorul care se interesează de o problemă poate găsi uşor literatura originală în jurnalele de referate.

Prin materialul bogat şi variat cuprins **„Chimia organică"** a acad. C. D. N e n i ţ e s c u devine astfel o sursă de informare în orice problemă teoretică sau practică de chimie organică.

I. V. NICOLESCU, V. ABABI şi G. KULCSÁR: **Tehnologie chimică generală**, vol. I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Lucrarea conţine în prima parte noţiuni generale asupra calculului tehnochimic, bilanţului de materiale şi elementele industriale fundamentale: materii prime, energie şi apă. Se tratează apoi operaţiile mecanice, termice şi de difuziune din industria chimică. Aspectele teoretice ale acestor probleme sînt completate cu descrierea aparaturii necesare realizării operaţiilor respective.

Într-un capitol separat se tratează despre coroziunea în industria chimică şi protecţia aparaturii, cum şi metodele de determinarea coroziunii.

În partea a doua se tratează despre prelucrarea chimică a materiilor prime: cărbuni fosili, fabricarea oxigenului, amoniacului, acidului azotic, cianamidei de calciu, îngrăşămintelor chimice cu azot (sulfaţi, azotaţi, azotiţi, uree), tehnologia acidului sulfuric, a sulfaţilor şi a sulfurilor. Această parte se încheie cu metalurgia fierului, cuprului, argintului, aurului, zincului şi a aluminiului.

Fiecare proces tehnologic conţine bazele fizico-chimice, schemele tehnologice, date asupra aparaturii şi indicii tehnico-economici.

Materialul este clasificat după indicii materie primă şi procese chimice, realizîndu-se o tratare omogenă şi la nivelul ştiinţific actual. În lucrare se scot în evidenţă treptele succesive de prelucrare ale materiilor prime naturale în produse finite, bunuri de consum şi mijloace de producţie.

Lucrarea urmăreşte programa analitică a cursului de tehnologie chimică de la facultăţile de chimie şi se adresează studenţilor din aceste facultăţi. De asemenea, este utilă tehnicienilor şi chimiştilor din industrie, care vor găsi în ea date generale importante, expuse într-un mod clar şi concis.

S. BENARI: **Fabricarea şi folosirea îngrăşămintelor lichide**, Bucureşti, I.D.T., 1960.

Lucrarea editată de Institut de Documentare Tehnică este o amănunţită trecere în revistă a literaturii mondiale asupra problemei îngrăşămintelor lichide şi prezintă toate aspectele ei:

— cercetarea, fabricarea şi problemele legate de surse de materii prime, instalaţii, aparate de măsură şi control, analiză, materiale de construcţie etc.;

— aspectele agronomice ale problemei: împrăştiere, eficacitate, dispozitive de împrăştiere etc.;

— aspectele economice cu preţ de cost, rentabilitate, transport şi depozitare.

Tabla de materii, bogată şi variată, cuprinde capitole privind:

— probleme generale ale îngrăşămintelor lichide;

— fabricarea amoniacului anhidru, comportarea lui faţă de sol şi plantă, dispozitivele de împrăştiere, eficacitatea lui agronomică;

— apele amoniacale şi amoniacaţii;

— fabricarea şi folosirea ureei;

— folosirea soluţiilor cu azot la amonizarea superfosfaţilor;

— fabricarea şi folosirea carbonaţilor de amoniu ca îngrăşăminte lichide;

— îngrăşăminte lichide cu fosfor;

— îngrăşăminte lichide complexe;

— maşini şi dispozitive pentru încorporarea îngrăşămintelor în sol;

— eficacitatea îngrăşămintelor lichide;

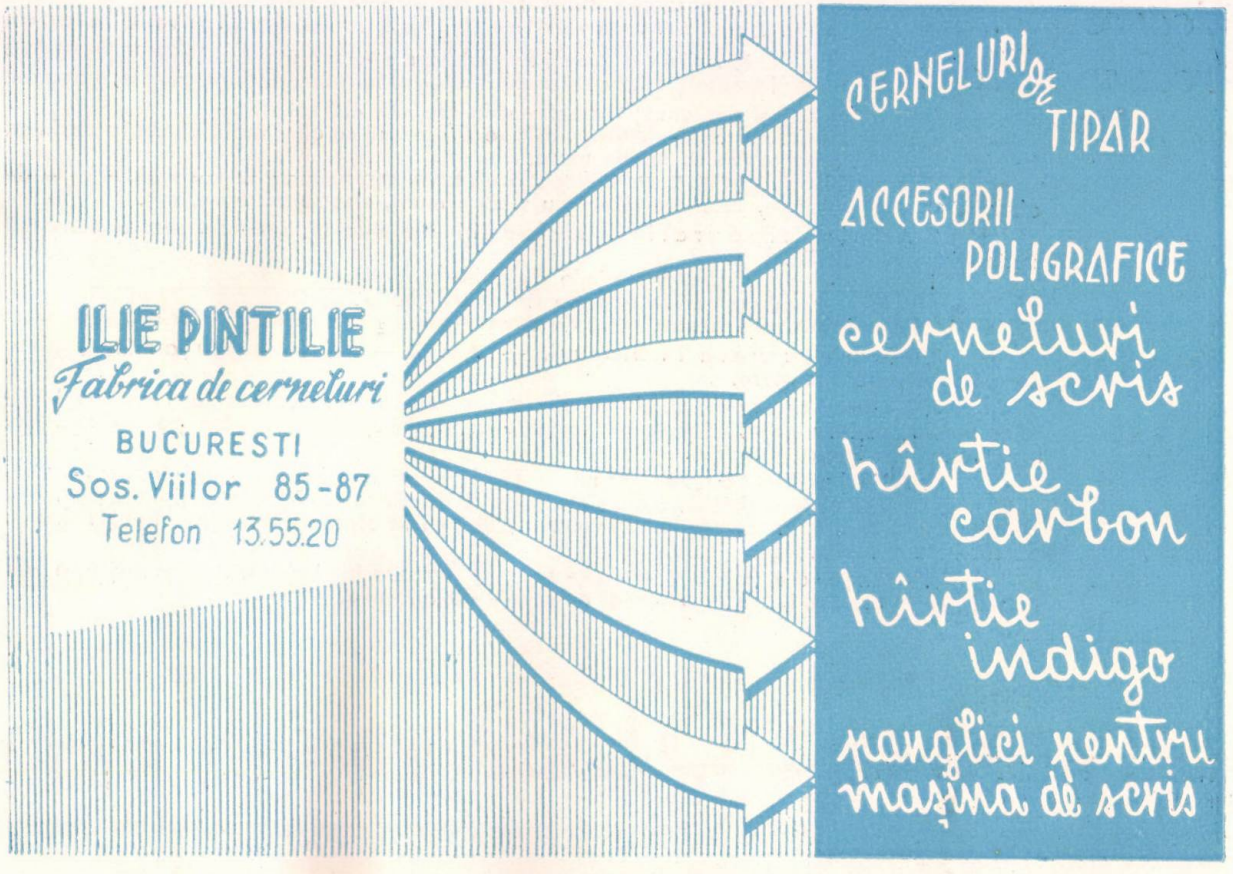
— depozitarea şi transportul îngrăşămintelor lichide;

— analiza economică a fabricării şi folosirii îngrăşămintelor lichide.

Lucrarea se adresează cercetătorilor din institute şi tehnicienilor din fabrici cît şi agronomilor; se bazează pe o bogată bibliografie (213 referinţe bibliografice) şi cuprinde 23 figuri şi 37 tabele.

Editarea lucrării vădeşte preocuparea permanentă a Institutului de Documentare Tehnică de a ţine pe cei ce activează în domeniul îngrăşămintelor, la curent cu ultimele progrese realizate de ştiinţa şi tehnica mondială.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR-OSZTÁLY 1883



Pentru:
- vopsele în uleiuri,
- culoare complimentară pentru alb:
- în fabricarea zahărului,
- în soluțiile de var în gospodării,
- în construcțiile industriale,

folosiți:
- pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

Produse chimice

— Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă:
● Oxid de zinc calitatea I-a ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83 % se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare, etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotipie aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri. — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu. Aliaje de cupru cu staniu, servesc la turnarea lagărelor pentru mașini unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositerită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **SOLEX** **BUCUREȘTI**

Intreprindere metalurgică de stat

INGINERI ȘI TEHNICIENI,

Citiți publicațiile editate de INSTITUTUL DE STUDII ROMINO-SOVIETIC AL ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMINE

Analele Romino-Sovietice, seriile :

Metalurgie
Matematică-Fizică
Chimie

Revistele de Referate, seriile :

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor Romino-Sovietice, seria

Tehnică

Buletinul de informare științifică

ISRS

care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experiență a științei și tehnicii sovietice și vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

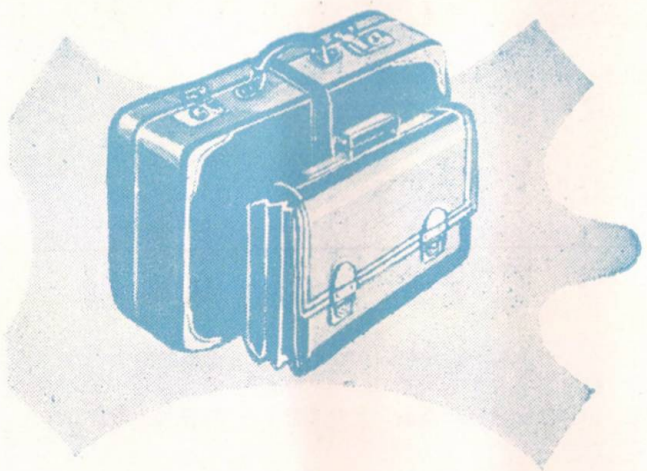
Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii și agenții poștali, difuzorii de presă din întreprinderi și instituții și direct la Institutul de Studii Romino-Sovietic, București str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

Astăzi sîntem mai aproape de ţel

În era tehnicii, călătoriile care durau înainte zile întregi, durează numai cîteva ore. Bagajul a devenit mai uşor, mai elegant şi mai puţin voluminos. Şi în acest domeniu, chimia se menţine în pas cu vremea, elaborînd pentru tratamentul pielii produse speciale, ca

Skytan şi Falipol

care permit obţinerea tuturor efectelor dorite.



Pentru o fabricaţie tehnică raţională se recomandă în mod special produsele

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

La toate formele de stază venoasă ca și la anomaliile hemoragice periferice

VASOKASTAN

Extract de castan sălbatec, bogat în flavonoizi și liber de saponină cu adaos de distilat de hamamelis și vitamina B_1

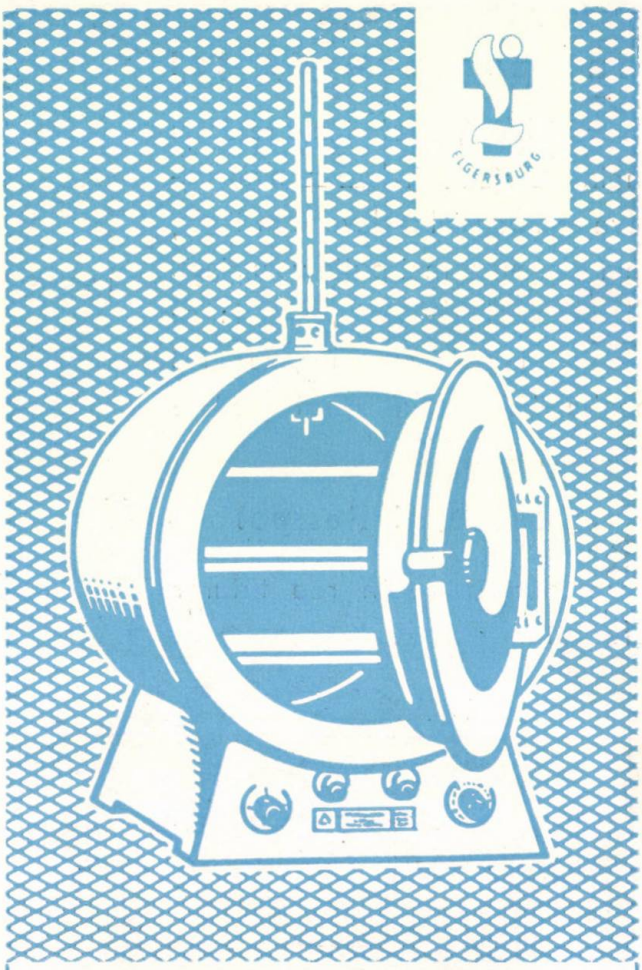
LICHID ȘI FIOLE

În anumite cazuri este deosebit de eficace utilizarea de

VASOKASTAN FIOLE

★

VEB LEIPZIGER ARZNEIMITTELWERK
LEIPZIG 05
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Etuve tip 902 şi 983

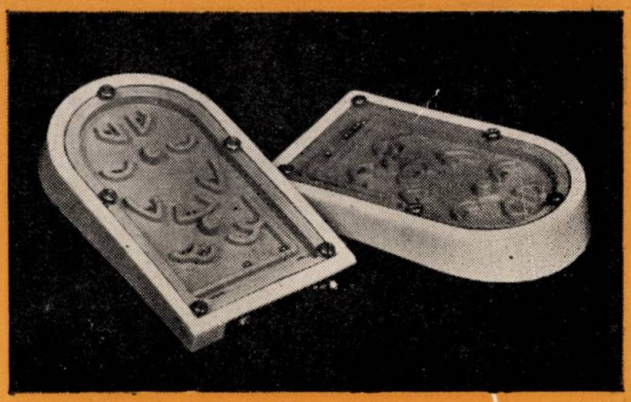
Cu încălzire electrică, menţinere automată a temperaturii constante, cu reglare continuă între 40 şi 220°C, cu o precizie de reglare ridicată. Abaterea de la temperatură constantă ± 1°C. Etuva este îndicată pentru procese de uscare, tratamente termice de orice fel precum şi pentru sterilizare.

VEB (K) Labortechnik Elgersburg

Elgersburg (Thüringen)

Ambasada Republicii Democrate Germane În Republica Populară Romînă. Secţia Comercială Bucureşti, Calea Dorobanţilor 14

COMBINATUL CHIMIC



I. Articole din bachelită modificată cu cauciuc

1. Ambalaje pentru industria cosmetică

II. Din aminoplast

1. Capace şi buşoane pentru flacoane şi borcane
2. Ambalaje diferite

III. Din celuloid

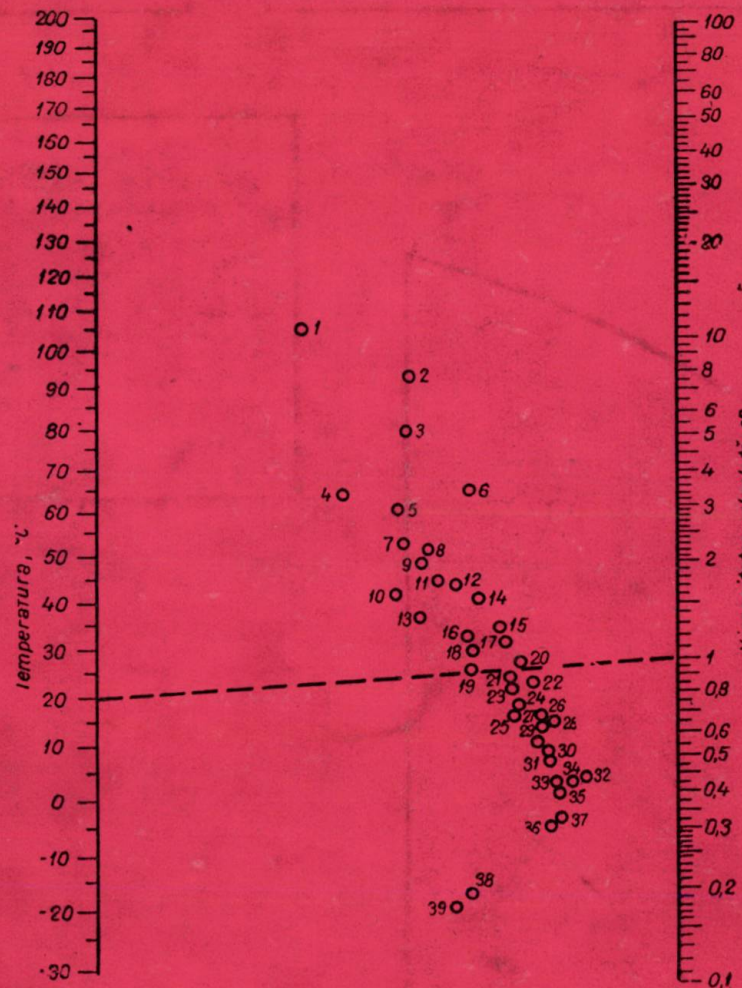
1. Plăci de diferite grosimi şi culori sidefate

N o t a

Pentru producţia de serie, furnizorul execută proiectarea şi sculele necesare presării pieselor respective

FĂGĂRAŞ

Nomogramă pentru determinarea viscozității cîtorva lichide în funcție de temperatură



1 — glicerină 100% ; *2* — acid sulfuric 110% ; *3* — acid sulfuric 90% ; *4* — etilenglicol ; *5* — fenol ; *6* — acid sulfuric 60% ; *7* — glicerină 50% ; *8* — anilină ; *9* — naftalină ; *10* — alcool etilic 40% ; *11* — alcool butilic ; *12* — acid acetic 70% ; *13* — alcool metilic 30% ; *14* — nitrobenzen ; *15* — terebentină ; *16* — alcool amilic ; *17* — acid acetic 100% ; *18* — alcool etilic 100% ; *19* — apă ; *20* — tetraclorură de carbon ; *21* — clorbenzen ; *22* — clorură de etil ; *23* — alcool metilic 90% ; *24* — benzen ; *25* — alcool metilic 100% ; *26* — toluen ; *27* — octan ; *28* — cloroform ; *29* — acetat de etil ; *30* — heptan ; *31* — acetat de metil ; *32* — sulfură de carbon ; *33* — acetonă ; *34* — anhidridă sulfuroasă ; *35* — hexan normal ; *36* — eter ; *37* — pentan ; *38* — amoniac ; *39* — bioxid de carbon.

Folosirea nomogramei : se unește punctul respectiv de pe scara temperaturilor cu punctul care reprezintă lichidul dat ; dreapta formată se prelungește pînă la intersecția cu scara viscozității, punctul de intersecție respectiv reprezentînd viscozitatea căutată a lichidului dat la temperatura considerată.

C. 1957. I. P. 5 - București Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERAL VAI
R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 9 p. 493 – 556, Bucureşti, Septembrie, 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 9, Septembrie 1960

CUPRINS

	Pag.
T. Horváth, Pentru îmbunătăţirea analizei eficacităţii economice a investiţiilor în industria chimică	493—496
Al. Lupu şi I. Drăgan, Studiul microscopic al zgurilor de la topirea plumbului pentru identificarea pierderilor de metale utile	497—504
I. Buda, B. Müller şi E. Ilinescu, Obţinerea zincului de puritate avansată	504—509
V. Craiu, P. Anghel şi A. Căluşaru, Obţinerea electrolitică a zirconiului metalic	509—514
T. Saidel, Legi ale solubilizării şi analiza solului	515—520
O. F. Solomon, M. Dimonie şi C. Ambruş, Polimerizarea stereospecifică şi polimerii izotactici ai monomerilor vinilici cu substituienţi heterocicli. Nota II : Polimerizarea vinilcarbazolului	520—526
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER	
G. Balica şi P. Oprică, O nouă metodă rapidă şi precisă pentru determinarea acidului fosforic liber în superfosfaţi	527—528
LABORATOR	
Gh. Gîţă şi E. Gîţă, Determinarea elementelor minore cu ajutorul fotometrului cu flacără	528—530
Gh. Ciuhandu, Determinarea fotometrică a antimoniului prin reducerea catodică la hidrogen-antimoniat	530—532
SCURTE COMUNICĂRI	
A. Velniceriu şi E. Ionescu, Contribuţie la analiza bromometrică a insecticidului aldrin	533
C. Cristescu şi J. Marcus, Substanţe cu eventuală acţiune citostatică. II. Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei	533
M. Sterescu şi V. Pelloni, Dozarea veratensinei (germerinei) din produse condiţionate (comprimate şi fiole). Nota a II-a	533
M. Sterescu, N. Keim şi V. Stoicescu, Identificarea şi dozarea luminalului şi difenilhidantoinei din comprimate, prin cromatografie pe hîrtie	534
DOCUMENTARE	534—536
CRONICĂ	537—540
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE	540—542
RECENZII	543—550
INDICI TEHNICO-ECONOMICI	551—552

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1893

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Хорват, За улучшение анализа экономической эффективности капиталовложений в химическую промышленность . . . . . 493—496

А. Лупу и И. Дрэган, Микроскопическое исследование шлаков от плавки свинца с целью определения потерь металла . . . . . 497—504

И. Буда, В. Мюллер и К. Илинеску, Получение цинка высокой чистоты . . . . . 504—509

В. Краю, П. Ангел и А. Кэлушару, Электролитный способ производства металлического циркония . . . . . 509—514

Т. Зайдель, Закономерности растворимости и анализ почвы . . . . . 515—520

О. Ф. Соломон, М. Димоние и К. Амбруш, Стереоспецифическая полимеризация и изотактические полимеры виниловых мономеров с гетероциклическими заместителями. Заметка II. Полимеризация винилкарбазона . . . . . 520—526

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Г. Балика и П. Оприка, Новый скоростной и точный метод определения свободной фосфорной кислоты в суперфосфатах . . . . . 527—528

ЛАБОРАТОРИЯ

Г. Гыца и Е. Гыца, Определение второстепенных элементов с помощью пламенного фотометра . . . . . 528—530

Г. Чуханду, фотометрическое определение сурьмы катодным восстановлением до сурьмянистого водорода . . . . . 530—532

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Вельничериу и Е. Ионеску, О бромометрическом анализе инсектицида альдрин. 533

К. Кристеску и Ж. Маркус. Вещества с возможным цитостатическим действием. II. Производные серии 3, 5 дигидро — 1, 2, 4 — триазина 533

М. Стереску и В. Пеллони, Определение вератенсина (джермерина) в кондиционированных препаратах (таблетках и ампулах). Заметка II. 533

М. Стереску, Н. Кейм и В. Стойческу, Выявление и определение луминала и дифенилгидантоина в таблетках хроматографией на бумаге 534

ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . . . 534—536

ХРОНИКА . . . . . 537—540

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ . . . . . 540—542

РЕЦЕНЗИИ . . . . . 543—550

ТЕХНИКО — ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ . . . . . 551—552

А. Лупу и Л. Дрэган: **Микроскопическое исследование шлаков от плавки свинца с целью определения потерь металла.**

В статье изложены результаты исследования шлаков получаемых при плавке свинца, дополненного микроскопическим анализом шлаков. В сводной таблице показан аспект различных соединений наблюдаемых под микроскопом невооруженным глазом, подвергаемых и неподвергаемых действию различных реагентов.

Rev. Chim. 11, 9, p. 497

Д. К. 669. 4. 015. 9

Т. Зайдель: **Закономерности растворимости и анализ почвы.**

Работа представляет методы определения некоторых зависимостей, выражающих закономерности растворимости веществ в почве.

Эти зависимости выясняют ряд теоретических и практических вопросов связи с химией почвы.

Rev. Chim. 11, 9, p. 515

Д. К. 631. 42 : 541. 8

Г. Гыца и Е. Гыца: **Определение второстепенных элементов с помощью пламенного фотометра.**

Освещается метод работы для непосредственного проведения достаточно точного фотометрического анализа в растворах, в которых определяемый элемент находится в весьма малых количествах по сравнению с остальными ионами (соотношение более 1/100).

Рекомендуются два метода серийного анализа: метод рабочих эталонных кривых в случаях, когда концентрация ионов сопровождающих определяемый элемент колеблется в пределах средней величины и метод поправок селективности, когда сопровождающие анализируемый элемент ионы колеблятся в значительных пределах.

Получаемые результаты дают относительные погрешности менее 5%.

Rev. Chim. 11, 9, p. 528

Д. К. 545. 82

Г. Чуханду: **Фотометрическое определение сурьмы катодным восстановлением до сурьмянистого водорода.**

Сурьма восстанавливается в серном растворе на свинцовом катоде до сурьмянистого водорода. Барботируя выделяющийся у катода газ через щелочный раствор серебряно-сульфамидобензоата натрия, охлажденный на льду, последний селективно восстанавливается сурьмянистым водородом до желто-бурого золя. Колебания поглощения света полученным золем наблюдались в пределах 1 — 120 μg в 10 мл H_2SO_4 2 *n*.

Сверхнапряжение водорода на свинцовом катоде и подогрев раствора в течение электролиза способствуют образованию сурьмянистого водорода.

Rev. Chim. 11, 9, p. 530

Д. К. 546. 86 : 545. 82

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
T. Horváth, Eine verbesserte Untersuchung auf dem Gebiet der Kapitalanlagenwirtschaftlichkeit in der chemischen Industrie	493–496
Al. Lupu und L. Drăgan, Beitrag zum Studium der Metallverluste in den Schlacken der Bleischmelze	497–504
I. Buda, B. Müller und E. Ilinescu, Die Herstelung von hochreinem Zink	504–509
V. Craiu, P. Anghel und A. Căluşaru, Die elektrolytische Herstellung von Zirkoniummetall	509–514
T. Saidel, Die Gesetze der Löslichkeit und die Bodenanalyse	515–520
O. F. Solomon, M. Dimonie und C. Ambruş, Die stereospezifische Polymerisierung und die isotaktischen Polymere der Vinylmonomere mit heterocyclischen Substituenten. II-te Notiz. Die Polymerisierung von Vinylcarbazol	520–526
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN	
G. Balica und P. Oprică, Eine neue präzise Schnellmethode für die Bestimmung von freier Phosphorsäure in Superphosphaten	527–528
LABORATORIUM	
Gh. Gîţă und E. Gîţă, Die Bestimmung von Elementen in kleinen Mengen mit Hilfe des Flammenphotometers	528–530
Gh. Ciuhandu, Die photometrische Bestimmung von Antimonium durch katodische Reduktion zu Antimoniumwasserstoff	530–532
KURZREFERATE	
A. Velniceriu und E. Ionescu, Beitrag zur bromometrischen Bestimmung des Insektenbekämpfungsmittels Aldrin	533
C. Cristescu und J. Marcus, Substanzen mit wahrscheinlicher cytostatischer Wirkung. II. Derivate der 3,5-Dihydroxi 1,2-4-triazine	533
M. Sterescu und V. Pelloni, Die Bestimmung von Veratensin (Germarin) in konditionierten Produkten (Tabletten und Phiolen). II-te Notiz	533
M. Sterescu, N. Keim und V. Stoicescu, Der Nachweis und die Bestimmung von Luminal und Diphenyldantoin in Tabletten mittels Papierchromatographe	534
DOKUMENTIERUNG	534–536
CHRONIK	537–540
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	540–542
REZENSIONEN	543–550
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	551–552

Al. Lupu und L. Drăgan: **Beitrag zum Studium der Metallverluste in den Schlacken der Bleischmelze.**

Die Arbeit enthält die Ergebnisse der Forschungen über die Schlacken die bei der Bleierzeugung in Waterjacket-Öfen erhalten werden.

Es wurden Elementaranalysen und Phasenanalysen der Schlacken und Bleiverbindungen so wie auch mikroskopische Untersuchungen der Schlacken durchgeführt.

Es werden die untersuchten Komponenten und die angewandten analytischen Methoden beschrieben.

Rev. Chim. 11, 9, p. 497

D.K. 669.4.015.9.

T. Saidel: **Die Gesetze der Löslichkeit und die Bodenanalyse.**

Die Arbeit zeigt die Methode zur Aufstellung einiger Beziehungen, die die Gesetze der Löslichkeit der Substanzen im Boden zum Ausdruck bringen.

Diese Beziehungen klären einige theoretische und praktische Fragen der Bodenchemie.

Rev. Chim. 11, 9, p. 515

D.K. 631.42:541.8.

Gh. Gîţă und E. Gîţă: **Die Bestimmung von Elementen in kleinen Mengen mit Hilfe des Flammenphotometers.**

Die Verfasser beschreiben eine direkte flammenphotometrische Bestimmungsmethode für Lösungen in denen das zu bestimmende Element in kleinen Mengen gegenüber den anderen Lonen vorhanden ist (über 1/100).

Es werden zwei Methoden für Serienanalysen vorgeschlagen: die Methode der Eichkurven und die Methode der Selektivitätskorrektion. Die Ergebnisse zeigen relative Fehler von weniger als 5%.

Rev. Chim. 11, 9, p. 528

545.82.

Gh. Ciuhandu: **Die photometrische Bestimmung von Antimonium durch katodische Reduktion von Antimoniumwasserstoff.**

Das Antimonium wird in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikatode zu Antimoniumwasserstoff reduziert, das in eine alkalische cisgekühlte Lösung von Natriumargentosulphoamidobenzoat eingeblasen wird. Diese Lösung wird selektiv zu einer braun-gelben Lösung reduziert, in der man die Lichtabsorbtionsschwankungen zwischen 1 und 120µg Sb in 10 ml H_2SO_4 2 *n* verfolgt.

Rev. Chim. 11, 9, p. 530

D.K. 546.86:545.82.

SOMMAIRE

	Pag.
T. Horváth, Moyens pour améliorer l'analyse de l'efficacité économique des investitions dans l'industrie chimique	493—496
Al. Lupu et L. Drăgan, L'étude microscopiques des scories résultées de la fonte du plomb, à fin d'identifier les pertes de métaux	497—504
I. Buda, B. Müller et E. Elinescu, L'obtention du zinc de haute pureté	504—509
V. Craiu, P. Anghel et A. Căluşaru, L'obtention du zirconium metallique par l'électrolyse	509—514
T. Saidel, Les lois de la solubilisation et l'analyse du sol	515—520
O. F. Solomon, M. Dimonie et C. Ambruş, La polimérisation stéréospécifique et les polimères isotactiques des monomères vinyliques aux substituants hétérocycliques. II-ème Note. La polimérisation du vinylcarbazol	520—526
GUIDE DU JEUNE INGENIEUR	
G. Balica et P. Oprică, Une nouvelle méthode rapide et précise pour le dosage de l'acide phosphorique libre contenu dans les superphosphates	527—528
LABORATOIRE	
Gh. Gîţă et E. Gîţă, Le dosage des éléments mineurs à l'aide du photomètre à flamme	528—530
Gh. Ciuhandu, Le dosage photométrique de l'antimonium par la réduction cathodique à l'hydrogène antimonié	530—532
BRÈVES COMMUNICATIONS	
A. Velniceriu et E. Ionescu, Contribution à l'analyse bromométrique de l'insecticide Aldrin	533
C. Cristescu et J. Marcus, Substances a l'action cytostatique probable. II. Derivés de la classe des 3,5dihydroxi-1,2,4-triazines	533
M. Sterescu et V. Pelloni, Le dosage du veratensine (germarine) dans des produits conditionnés (comprimés et phioles). II-ème Note.	533
M. Sterescu, N. Keim et V. Stoicescu, L'identification et le dosage du luminal et de la diphenyldantoine en comprimés à l'aide de la chromatographie sur papier	534
DOCUMENTATION	534—536
CHRONIQUE	537—540
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES	540—542
COMPTE-RENDUS	543—550
INDEXES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES	551—552

Al. Lupu. et. L. Drăgan: **L'étude microscopique des scories résultées de la fonte du plomb, à fin d'indentifier les pertes de métaux.**

L'article présente les résultats de l'étude des scories résultant de la fonte du plomb dans des fourneaux à waterjacket.

On a effectué des analyses chimiques élémentaires, des analyses phasiques du plomb contenu dans les scories et l'étude microscopique des scories.

Dans un tableau récapitulatif on présente les aspects des différents components et des méthodes étudiées.

Rev. Chim. 11, 9, p. 497

C.D. 669.4.015.9.

T. Saidel: **Les lois de la solubilisation et l'analyse du sol.**

L'article présente les méthodes conduisant a l'établissement des relations, qui expriment les lois des procès de solubilisation des substances dans le sol.

Ces relations clarifient une série de problèmes théoriques et pratiques de la chimie du sol.

Rev. Chim. 11, 9, p. 515

C.D. 631.42:541.8.

Gh. Gîţă et E. Gîţă: **Le dosage des éléments mineurs à l'aide du photomètre à flamme.**

Les auteurs présentent une méthode directe de dosage flamme-photométrique dans les solutions dans lesquelles l'élément qui doit être déterminé se trouve en petites quantités rapporté aux autres ions présents (rapport audessus de 1/100).

On recommande deux méthodes pour l'analyse en série: la méthode des courbes-étalon de travail et la méthode des corrections de sélectivité. Les résultats obtenus présentent des erreurs relatives moindres que 5%.

Rev. Chim. 11, 9, p. 528

C.D. 545.82.

Gh. Ciuhandu: **Le dosage photométrique de l'antimonium par la rèduction cathodique à l'hydrogène antimonié.**

L'antimonium est réduit dans la solution sulfurique sur un cathode en plomb, à l'hydrogène antimonié. Celui-ci est barboté dans une solution alcaline d'argento-sulfamidobenzoate de soude, refroidie à l'aide de la glace ; cette solution est réduite de manière sélective par l'hydrogène antimonié, à un sol jaune-brun. Les variations de l'absorbtion de la lumière ont été observées entre 1 et 120μg Sb dans 10 ml de H_2SO_4 2 *n*.

Rev. Chim. 11, 9, p. 530

C.D. 546.86:545.82.

CONTENTS

	Pag.
T. Horvath, The improvement of the analysis of investments economic efficiency in the chemical industry	493—496
Al. Lupu and L. Drăgan, Contribution to the study of metal losses in the slags of the lead smelting	497—504
I. Buda, B. Müller and E. Ilinescu, The obtention of high purity zinc	504—509
V. Craiu, P. Anghel and A. Căluşaru, The electrolytic obtention of zirconium metal	509—514
T. Saidel, The laws of solubilization and the soil analysis	515—520
O. F. Solomon, M. Dimonie and C. Ambruş, The stereospecific polymerisation and the isotactic polymers of vinylic monomers with heterocyclic substituents. II-nd. report. The polymerisation of vinylcarbazol	520—526
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
G. Balica şi P. Oprică, A new rapid and precise method for the determination of free phosphoric acid in superphosphates	527—528
LABORATORY	
Gh. Gîţă and E. Gîţă, The determination of minor elements by flamephotometry	528—530
Gh. Ciuhandu, The photometric determination of antimonium by cathodic reduction to hydrogen antimonide	530—532
BRIEF REPORTS	
A. Velniceriu and E. Ionescu, Contributions to the bromometric determination of the insecticide aldrin	533
C. Cristescu and J. Marcus, Substances with probable cytostatic action. II. Derivatives from the seria of 3,5-dihydroxi-1,2,4-triazine	533
M. Sterescu and V. Pelloni, The determination of verotensine (germarine) in formulated products (tablets and phials) II-nd report	533
M. Sterescu, N. Keim and V. Stoicescu, The identification and determination of luminal and diphenyldantoine in tablets by paper chromatography	534
DOCUMENTATION	534—536
CHRONICAL	537—540
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD	540—542
REVIEWS	543—550
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	551—552

Al. Lupu and L. Drăgan: **Contribution to the study of metal losses in the slags of the lead smelting.**

The present work reports the results of investigations on the slags issued by lead smelting in waterjacket furnaces.

The slags and lead compounds have been tested by elementary chemical analysis, by phase analysis and by microscopical study.

The compounds studied and the methods used are shown.

Rev. Chim. 11, 9, p. 497

D.C. 669.4.015.9.

T. Saidel: **The laws of solubilization and the soil analysis.**

The article presents the method which leaded to the establishment of some relations, expressing the laws of solubilization processes of the substances in the soil.

These relations clarify a number of theoretical and practical problems, related to the soil chemistry.

Rev. Chim. 11, 9, p. 515

D.C. 631.42:541.8.

Gh. Gîţă and E. Gîţă: **The determination of minor elements by flamephotometry.**

The authors describe a direct flamephotometric determination method for solutions, wherein the element to be determined is present in small amounts towards the other ions (more than 1/100).

Two methods are recommended for current analysis: the method of standard curves and the method of selectiveness corrections. The results showed relative errors under 5%.

Rev. Chim. 11, 9, p. 528

D.C. 545.82.

Gh. Ciuhandu: **The photometric determination of antimony by cathodic reduction to hydrogen antimonide.**

The antimony is reduced in sulphuric solution on a lead cathode to hydrogen antimonide, which bubbled in a alcaline solution of natrium argento-sulphonamidobenzoate, cooled with ice. This one is reduced selectively to a yellow-brown solution. The variations of light absorbtion in this solution were studied between 1 and 120 μg Sb in 10 ml H_2SO_4 2*n*.

Rev. Chim. 11, 9, p. 530

D.C. 546.86:545.82.

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 9 Septembrie 1960

PENTRU ÎMBUNĂTĂŢIREA ANALIZEI EFICACITĂŢII ECONOMICE A INVESTIŢIILOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

T. Horváth
Vicepreşedinte al Băncii de Investiţii

Industria chimică — ca ramură de bază a industriei grele — a căpătat în anii regimului de democraţie populară un puternic avînt şi ocupă un rol important în opera de industrializare socialistă a ţării.

Dezvoltarea industriei chimice are o uriaşă însemnătate, deoarece creează condiţii favorabile pentru rezolvarea unor probleme complexe privind asigurarea bazei materiale necesare dezvoltării celorlalte ramuri ale economiei naţionale.

Crearea de noi ramuri ale industriei chimice şi dezvoltarea unei puternice industrii petrochimice, oferă, pe de o parte, posibilitatea valorificării resurselor însemnate de materii prime existente în ţară şi pe de altă parte, eliminarea sau restrîngerea în mare măsură a importului de materii prime şi produse necesare tuturor ramurilor industriale, agriculturii şi producţiei bunurilor de larg consum.

Crearea de noi ramuri ale industriei chimice şi dezvoltarea capacităţilor de producţie existente de produse sodice, acid sulfuric, amoniac, coloranţi, medicamente şi alte produse, scot în evidenţă importanţa şi rolul deosebit al acestei ramuri în dezvoltarea economiei naţionale.

Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn pentru planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965, prevăd dezvoltarea într-un ritm susţinut a acestei ramuri prin valorificarea superioară a resurselor naturale ale ţării, iar la producţia globală a industriei chimice, cauciucului, celulozei şi hîrtiei, o creştere de 3,3 ori în 1965 faţă de realizările anului 1959, alocîndu-se în acest scop circa 20% din volumul de investiţii destinat pentru dezvoltarea industriei.

În aceste condiţii, problema folosirii raţionale a mijloacelor băneşti şi materiale în scopul asigurării unei eficacităţi economice cît mai ridicate a investiţiilor, capătă o importanţă deosebită.

De aceea, aşa după cum s-a arătat în raportul C.C. al P.M.R. prezentat de tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej la cel de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn, *„gospodărirea cît mai judicioasă a fondurilor de investiţii, folosirea suprafeţelor construite şi a capacităţilor existente, fundamentarea temeinică şi justificarea economică a fiecărei investiţii, reducerea continuă a costurilor şi scurtarea termenului de punere în funcţiune a construcţiilor, constituie sarcini de căpetenie ale tuturor ministerelor şi sfaturilor populare, ale organizaţiilor de proiectare şi execuţie"*.

Institutele de proiectări din ramura chimiei au acumulat o experienţă bogată în cercetarea şi fundamentarea eficacităţii economice a investiţiilor din industria chimică, lucru care se reflectă în documentaţiile tehnice, în cadrul cărora analizele economice sînt însoţite de date şi calcule suficient de dezvoltate.

Cu toate aceste rezultate pozitive obţinute, se constată însă că există încă multiple posibilităţi de adîncire şi analiză mai complexă a diferitelor aspecte economice ale eficacităţii investiţiilor în industria chimică.

Ţinînd seama de aceste posibilităţi, de experienţa şi rezultatele obţinute la noi şi în alte ţări în această privinţă, munca de fundamentare a analizelor economice, poate fi îmbunătăţită şi ridicată la un nivel care să corespundă în mai mare măsură actualului stadiu de dezvoltare a economiei naţionale şi să permită utilizarea fondurilor băneşti şi materiale, destinate investiţiilor, cu maximum de eficacitate.

Faţă de acestea, vom arăta o parte din elementele noi care ar fi utile şi necesare să fie cuprinse în analizele economice, pe seama cărora să se poată fundamenta în mod mai judicios unele aspecte ale eficacităţii economice, care se întîlnesc în mod deosebit în ramura industriei chimice.

Indicatorul investiției specifice, de exemplu, se calculează prin raportarea efortului de investiții la capacitatea de producție proiectată.

Acest calcul nu poate scoate însă în evidență în suficientă măsură modul de folosire al volumelor de construcții și avantajele pe care le prezintă industria chimică în amplasarea utilajelor în aer liber sau pe schelete.

În construcțiile industriale, se arată în Directive, urmează să se obțină o reducere a costului de deviz cu 20—25 la sută față de anul 1959, prin îmbunătățirea proiectării, introducerea în proiectare și devize a celor mai raționale soluții constructive, înlăturarea detaliilor arhitectonice inutile, extinderea folosirii materialelor înlocuitoare, amplasarea în aer liber a unor agregate și instalații.

Pentru aceasta, apare necesară introducerea unui indicator valoric care să reflecte economicitatea soluțiilor constructive adoptate și gradul de înzestrare cu utilaje a noilor unități, care să se compare cu indicatorul corespunzător ce rezultă la unități similare în funcțiune și în special la cele proiectate sau în curs de construcție în țară și străinătate.

Dacă la noua uzină de anvelope de la Popești-Leordeni de exemplu, dotată cu utilaje care corespund actualului nivel al tehnicii mondiale, s-ar fi utilizat acest indicator, analiza economică ar fi evidențiat și avantajele menționate, ale noii investiții, în comparație cu uzina de anvelope de la Florești și eventual cu alte unități similare proiectate și construite în străinătate.

Folosirea unui astfel de indicator ar fi utilă și în cazurile în care noile unități se realizează prin cooperare cu alte întreprinderi, sub aspectul folosirii în comun a utilităților sau altor construcții cu caracter neproductiv.

La fabrica de celuloză sulfat, hîrtie sulfat și saci de hîrtie sulfat de la Suceava, de exemplu, utilizarea acestui indicator ar fi evidențiat și economicitatea folosirii în comun a unităților cu celelalte unități proiectate a se construi în aceeași localitate, comparativ cu întreprinderi similare, atît din țară cît și de peste hotare.

Din aceste considerente, ar fi util ca, în cadrul analizelor economice, pe lîngă calcularea investiției specifice, compararea acestui indicator să se facă separat, atît pentru utilaje cît și pentru lucrările de construcții.

Un alt indicator utilizat în analizele economice, căruia ar trebui să i se acorde o mai mare atenție, este termenul de recuperare a investițiilor.

Termenul de recuperare reprezintă raportul dintre volumul investițiilor suplimentare ale variantelor de investiții și reducerea cheltuielilor de producție curente, care se realizează pe seama efectuării investițiilor suplimentare respective.

În U.R.S.S., se analizează elaborarea unor termene de recuperare normative, diferențiate pe ramuri, iar mărimea acestora urmează să fie stabilită în funcție de structura și particularitățile ramurilor, de ritmul progresului tehnic și de atingerea nivelului tehnicii înaintate din străinătate.

Astfel, se propune ca termenele de recuperare ale unor ramuri, să fie stabilite între 3—7 ani, iar pentru alte ramuri cu specific deosebit (transporturi, energie electrică), de cel mult 10 ani.

La compararea noilor variante de investiții, termenul de recuperare se calculează pe baza formulei $C. \frac{I_1 - I_2}{(Pc_2 - Pc_1)}$ (în care I_1 și I_2 reprezintă investițiile necesare ale variantelor comparabile luate în considerare, iar Pc_1 și Pc_2, prețul de cost al producției anuale al acelorași variante), adică se raportează investițiile suplimentare ($I_1 - I_2$), la economiile care se prevăd că se vor realiza la prețul de cost ($Pc_2 - Pc_1$) pe seama investițiilor suplimentare, iar termenul de recuperare care rezultă, se compară cu termenul normativ stabilit pentru ramurile în care se încadrează investiția respectivă.

Considerăm că este necesar ca varianta de proiect aleasă să fie comparată și cu unități similare existente, păstrîndu-se însă aceleași criterii în calcularea termenului de recuperare al investițiilor.

Unele institute de proiectare utilizează în mod eronat în documentațiile tehnice indicatorul „termen de recuperare", care, fiind exprimat prin raportul dintre efortul total de investiții și beneficiile totale ce se prevăd a se obține nu are un conținut economic care să permită aprecierea eficacității investițiilor, deoarece, beneficiile sînt determinate de nivelul prețurilor de vînzare.

De exemplu, dacă se consideră două cazuri :

	Capacitatea de producție	Investiții mii lei	Preț de cost unitar	Preț de vînzare unitar
Unitatea care se proiectează	10 000 t	30 000	3 300	6 000
Unitatea existentă	10 000 t	25 000	3 500	6 000

termenul de recuperare ajunge la

$$\frac{30\,000 - 25\,000}{10\,000\,(3\,500 - 3\,300)} = 2{,}5 \text{ ani}$$

și nu la 1,1 ani, așa cum se calculează în unele documentații tehnice $\frac{30\,000}{10\,000\,(6\,000 - 3\,300)}$, raport care poate varia în funcție de nivelul prețurilor de vînzare a produselor.

În cazurile în care datele din proiecte nu sînt comparabile cu datele întreprinderilor în

funcţiune, pentru compararea termenelor de recuperare sînt necesare unele calcule suplimentare * care să poată asigura comparabilitatea acestor indicatori. În aceste condiţii, se vor putea evita situaţii ca acelea constatate în documentaţia tehnică privind uzina de anvelope de la Popeşti-Leordeni, în care se arată că termenul de recuperare al unei investiţii de peste 600 000 mii lei, este numai de un an şi cîteva luni.

Din analiza documentaţiilor tehnice elaborate de institutele de proiectări din ramura chimiei, se constată că nici indicatorii naturali (productivitatea muncii, consumul de combustibil, energie, materii prime şi materiale pe unitatea de produs etc.), nu sînt folosiţi în toate cazurile în măsura necesară pentru fundamentarea analizelor economice a noilor investiţii care se propun a se executa.

Ţinînd seama că indicatorii naturali oferă posibilitatea de a se verifica corelaţia dintre indicii tehnico-economici care se prevăd a se realiza şi preţul de cost al viitoarelor produse, considerăm că analizele economice trebuie să evidenţieze atît creşterea productivităţii muncii, cît şi micşorarea consumurilor specifice pe unitatea de produs, care se vor obţine pe seama nivelului tehnicii proiectate.

În general, în analizele economice pentru fundamentarea eficacităţii economice a investiţiilor, nu se acordă importanţa cuvenită comparării indicatorilor care se prevăd că se vor obţine la noile unităţi proiectate, cu indicatorii corespunzători care se realizează la întreprinderi similare existente, atît din ţară, cît şi eventual din străinătate.

Astfel, în analizele economice privind fabrica de clorură de polivinil de la Borzeşti şi uzina de anvelope de la Popeşti-Leordeni, comparaţia indicatorilor se putea face cu indicatorii care se realizează la uzinele chimice Turda, respectiv fabrica de anvelope de la Floreşti.

În acest mod, analizele economice ar fi putut scoate în evidenţă un element de bază în fundamentarea documentaţiilor tehnice şi anume aportul pe care noile unităţi îl vor aduce la creşterea continuă şi în ritm susţinut a productivităţii muncii — condiţia ridicării permanente a nivelului de trai şi factorul hotărîtor al victoriei orînduirii socialiste.

Completarea analizelor economice cu aceste elemente va putea contribui în mai mare măsură la îndeplinirea sarcinilor trasate prin Directive, care — aşa cum s-a arătat în raportul C. C. al P. M. R. prezentat de tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej — prevăd *„mărirea corespunzătoare a resurselor financiare, prin sporirea acumulărilor pe calea scăderii sistematice a preţului de cost şi a cheltuielilor de circulaţie"*, pe seama cărora economia naţională va trebui să obţină în perioada 1960—1965 faţă de 1959, economii de circa 80—82 miliarde lei.

În elaborarea analizelor, o atenţie deosebită trebuie acordată exactităţii elementelor care fundamentează calculele economice pentru a se putea asigura realizarea indicatorilor de eficacitate proiectaţi, după darea în exploatare a fondurilor fixe respective.

Din verificările efectuate la cîteva din întreprinderile noi date în funcţiune în ultimii ani, se constată însă că datele luate în considerare la elaborarea proiectelor nu au fost — în unele cazuri — suficient de fundamentate. Această situaţie a condus la obţinerea unor indicatori care s-au dovedit nerealizabili după punerea în funcţiune a capacităţilor de producţie.

La uzina de fire sintetice relon de la Săvineşti, de exemplu luîndu-se în considerare un cost de 7 lei/kg la fenol, în loc de 10 lei pe kg (preţul în vigoare), iar pentru valorificarea sulfatului de amoniu care rezultă la caprolactamă şi care poate fi utilizat ca îngrăşămînt în agricultură, prevăzîndu-se un cost de 3,35 lei/kg (preţul sulfatului de amoniu tehnic), faţă de 0,72 lei/kg cît este preţul sulfatului de amoniu destinat pentru agricultură ca îngrăşămînt, costul produselor care se realizează după punerea în funcţiune a uzinei este mai mare decît acela care a rezultat din documentaţia tehnică aprobată.

Situaţii asemănătoare s-au constatat şi la uzina de acid sulfuric şi superfosfat de la Năvodari, unde, datorită şi subevaluării unor costuri, preţul de cost prevăzut în documentaţia tehnică nu a putut fi realizat.

Pe de altă parte, subevaluarea unor elemente ale preţului de cost ar putea ascunde un cost ridicat al investiţiilor, deoarece ar permite includerea în preţul de cost al produselor a unui volum de amortizări mai mare.

Aceste exemple scot în evidenţă seriozitatea cu care trebuie tratată problema exactităţii datelor care se iau în calcul, atenţia ce trebuie acordată indicatorilor de eficacitate şi răspunderea ce revine celor care au elaborat analizele economice care au stat la baza aprobării investiţiilor.

În vederea îmbunătăţirii analizelor economice, considerăm util ca indicatorii de eficacitate ai viitoarelor investiţii, ce se proiectează, să aibă în vedere elementele care rezultă din compararea acestora cu indicatorii corespunzători obţinuţi la investiţii similare date în funcţiune.

Amploarea dezvoltării industriei chimice şi crearea de noi ramuri ale acesteia, ca urmare a condiţiilor favorabile create de existenţa

---

* T. C. Haciaturov: *Problemele metodologice ale determinării eficacităţii economice a investiţiilor,* Planovoe hozeaistvo, nr. 8/1959, tradus în „Economia planificată", nr. 11/1959.

bazei de materii prime necesare, ridică problema realizării unor întreprinderi care se construiesc pentru prima oară în țara noastră.

Pentru acestea, este necesar ca în cadrul documentațiilor tehnice să se reflecte în mai mare măsură datele de analiză din materialele documentare de specialitate, din informațiile luate cu prilejul vizitelor care se fac în străinătate și din alte surse informative care pot contribui la fundamentarea analizelor economice.

Prin realizarea acestor întreprinderi, se creează posibilitatea degrevării planului de comerț exterior cu produsele respective, ceea ce contribuie la activizarea balanței de plăți externe a țării; din aceste considerente, analizarea indicatorilor de eficacitate în relațiile de schimb internațional este necesară și trebuie adîncită în mod corespunzător.

Conținutul și elementele necesare pentru calcularea acestor indicatori au fost luate în discuție de publicațiile de specialitate, atît din țară cît și din alte țări.

Stadiul actual al discuțiilor, creează condițiile necesare pentru a se putea trece de la faza enunțării principiilor teoretice, la lucrări analitice concrete, pe seama cărora să se poată obține posibilitatea îmbunătățirii căilor metodologice de cercetare.

Totuși, institutele de proiectări chimice nu acordă încă suficientă atenție acestei laturi a problemei eficacității economice a investițiilor.

În afara indicatorului care exprimă raportul dintre costul total al fabricării produselor în lei și devizele care pot fi obținute prin vînzarea acestora în străinătate (cursul de revenire brut) și asupra căruia se insistă în documentațiile tehnice care se elaborează, este util să fie cercetate și aspectele economice care rezultă din calcularea și analizarea cursului de revenire net și aportului anual în devize nete al investițiilor, indicatori care au fost luați în discuție în rubricile revistei „Probleme Economice" nr. 7/1958.

Importanța calculării acestor indicatori constă în faptul că aceștia pot evidenția economia sau folosirea neeconomică a muncii sociale naționale, în relațiile de schimb internațional și se creează astfel posibilitatea examinării costului prelucrării materiilor prime — exprimat în devize — și aportului pe care-l aduc noile investiții în activitatea balanței de plăți externe.

Pe de altă parte, se poate urmări în ce măsură soluțiile tehnice și tehnologice proiectate sînt cele mai corespunzătoare, dacă există o rămînere în urmă din acest punct de vedere față de alte țări și se pot contura eventualele măsuri ce sînt necesare a fi luate pentru îmbunătățirea proceselor de prelucrare a materiilor prime și materialelor cuprinse în produsele respective.

Ținînd seama că în industria chimică materiile prime și materialele au o pondere mare în structura prețului de cost, problema obținerii unui cost cît mai avantajos în prelucrarea acestora scoate în evidență în mai mare măsură utilitatea folosirii cursului de revenire net și aportului anual în devize nete al investițiilor în fundamentarea analizelor economice.

Așa după cum s-a arătat în raportul C.C. al P.M.R. cu privire la planul de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960—1965 și pentru programul economic de perspectivă, prezentat de tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej la Congresul al III-lea a P.M.R., în planul de șase ani industria chimică ocupă un loc de prim ordin, care va trebui să-și aducă o contribuție importantă la dezvoltarea bazei tehnico-materiale a socialismului, creșterea rapidă a forțelor de producție, în vederea desăvîrșirii construcției socialiste în țara noastră.

Pentru ducerea la îndeplinire a acestor sarcini, institutele de proiectări din ramura chimiei trebuie să-și perfecționeze necontenit metodele de analiză a eficacității investițiilor și să le completeze cu noi elemente, care să poată contribui la îmbunătățirea metodologiei existente.

De asemenea, forurile în a căror sarcină revine analizarea și avizarea documentațiilor (institute de proiectări, consilii tehnico-științifice, instituții centrale) trebuie să imprime o mai mare exigență asupra modului în care se elaborează analizele economice, pentru a se putea astfel răspunde la sarcinile trasate de partid și guvern în ceea ce privește justa utilizare a fondurilor bănești și materiale din ce în ce mai mari, care sînt puse la dispoziție pentru realizarea de noi investiții.

LEFORDITVA
F.n. 656/61

STUDIUL MICROSCOPIC AL ZGURILOR DE LA TOPIREA PLUMBULUI PENTRU IDENTIFICAREA PIERDERILOR DE METALE UTILE

Al. Lupu şi L. Drăgan

Problema micşorării pierderilor de metale utile în zguri are o mare importanţă practică, deoarece este ştiut că metalurgia neferoasă lucrează şi cu minereuri sărace, iar zgurile rezultate din procesele metalurgice au de multe ori un conţinut de metal mai ridicat decît unele minereuri. Problema prezentînd aspecte foarte variate, rămîne încă deschisă.

Unul din aspectele ei interesante este studiul microscopic al zgurilor, pentru a stabili forma sub care se prezintă metalele utile în zguri.

Lucrările apărute [1, 2] şi [3] se ocupă de reducerea pierderilor şi de forma acestor pierderi de metale utile, însă într-o măsură restrînsă, fără a da însă suficiente date necesare continuării cercetărilor.

Lucrarea de faţă se ocupă de acest aspect, în legătură cu zgurile din metalurgia plumbului de la uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej"— Baia Mare.

[4] că la uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" mai mult de jumătate din pierderile de metal se produc sub formă de oxid şi silicat de plumb, din cauza unei atmosfere insuficient de reducătoare a cuptorului, a prezenţei materialului mărunt în şarjă şi din cauza zgurilor uşor fuzibile, care antrenează oxizii şi silicaţii neredu şi.

Restul de pierderi se datoresc unei insuficiente decantări a produselor şi viscozităţii zgurii.

Rezultatele studiului analitic asupra formelor în care se află plumbul în zguri colectate la Baia Mare confirmă concluziile lucrării precedente. Rezultatele analizelor chimice elementare şi raţionale sînt trecute în tabela 1 *.

Studiul microscopic al zgurilor

Studiul microscopic a fost efectuat pe secţiuni lustruite. Eşantioanele au fost diferenţiate pe tipul de cuptor de la care au fost luate pentru a releva mai bine condiţiile de lucru.

Tabela 1

MODUL ÎN CARE SE GĂSEŞTE PLUMBUL ÎN ZGURILE DE LA UZINA „GH. GHEORGHIU DEJ" – BAIA MARE

Cuptorul şi schimbul	Pb PbO, %	Pb metalic %	Pb PbS, %	Pb total, %	Repartiţia Pb faţă de Pb total				Compoziţia zgurii		
					Pb PbO, %	Pb metalic %	Pb PbS %	CaO, %	FeO, %	SiO_2, %	Zn, %
Water-jacket dreptunghiular schimbul I	2,8	1,4	1,4	5,6	50,1	25,1	24,9	9,94	36,46	36,42	7,28
Water-jacket dreptunghiular schimbul II	2,106	1,474	0,7	4,27	49,3	34,54	16,16	5,65	42,77	27,52	10,83
Water-jacket dreptunghiular schimbul III	1,895	1,193	0,562	3,65	51,93	32,68	15,39	11,31	39,80	27,06	9,91
Water-jacket circular schimbul I	2,457	1,593	1,75	5,8	42,36	27,44	30,27	9,6	35,4	25,2	11
Water-jacket circular schimbul II	1,54	0,597	0,768	2,9	53,25	20,93	25,82	15,7	31,2	33,1	6,5
Water-jacket circular schimbul III	1,12	0,526	1,154	2,8	40,00	18,80	41,2	10,6	32,8	31,6	7,5
Water-jacket circular schimbul I	1,053	0,351	0,696	2,1	50,13	16,72	33,15	10,6	33,1	30,8	nedeterminat
Water-jacket circular schimbul II	1,4	0,927	1,173	3,5	40,0	26,5	33,5	14,8	29,6	32,5	nedeterminat
Water-jacket circular schimbul II	0,86	0,5	0,74	2,1	41,0	24	35	13	37	21,3	nedeterminat
Water-jacket circular schimbul I	1,32	0,85	0,53	2,7	49,0	31,4	19,6	14,6	32	33,5	nedeterminat
Water-jacket circular schimbul I	1,28	0,90	0,72	2,9	44,0	31,2	24,8	9,8	33,6	31,9	nedeterminat
Water-jacket circular schimbul I	1,30	0,7	1,0	3,0	43,4	23,3	33,3	13	26	33	8,2
Water-jacket circular schimbul I	0,95	0,6	0,75	2,3	41,5	26	32,4	15	34,5	32,2	nedeterminat

Natura pierderilor de metale utile la această uzină a mai fost studiată parţial, din punct de vedere chimic şi microscopic [4] la noi în ţară. Lucrarea de faţă vine să accentueze şi să completeze în special studiul anterior. S-a arătat

Deoarece s-a observat că un compus, fie în stare naturală, fie în topitură, dă cu anumiţi

* Analizele sînt făcute pentru fiecare schimb pe probe unificate.

Tabela 2

MODUL DE PREZENTARE A METALELOR ŞI COMPUŞILOR LOR ÎN ZGURI

	Compuşii metalici principali	Neatacat			Atacat HCl diluat			Atacat $FeCl_3$ (10%)		
		Natural	în zgură		Natural	în zgură		Natural	în zgură	
		la microscop	la microscop	în fotografie	la microscop	la microscop	în fotografie	la microscop	la microscop	în fotografie
1	Pb	Gri-bleu strălucitor	Gri-bleu strălucitor natural	Alb spre cenuşiu	Cenuşiu fără luciu	Idem natural	Cenuşiu	Cenuşiu	Culoare închisă mată	Cenuşiu
2	PbO	Cenuşiu Albicios	Cenuşiu mat şi alb gri	Cenuşiu	Cenuşiu	Idem natural	Cenuşiu	Cenuşiu violet	Cenuşiu violet	Cenuşiu
3	PbS	Alb-gri	Idem cu luciu	Cenuşiu cu luciu	Cenuşiu brun	Cenuşiu brun	Cenuşiu închis	Albastru	Albastru intens	Cenuşiu
4	$PbZnSiO_3$ (larsenit)	Cenuşiu	Idem natural	Gri	Culoarea închisă	Cenuşiu închis cu zgîrieturi	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Idem atacat HCl	Cenuşiu închis
5	Cu	Roşcat strălucitor	Idem natural	Alb puternic	Slabă aburire	Se dizolvă se văd conturile	Contur albicios	Se înegreşte	Idem atacat HCl	Alb conturat
6	Cu_2S	Cenuşiu bleu cu luciu	Galben bleu strălucitor	Alb	Nu se atacă, se închide la culoare	Cenuşiu deschis	Cenuşiu	Se dizolvă, devine galben închis	Se închide la culoare	Cenuşiu
7	CuS	Bleu cu luciu	Bleu cu luciu	Alb	Se închide la culoare	Cenuşiu deschis	Cenuşiu		Se închide la culoare	Cenuşiu
8	ZnS	Cenuşiu strălucitor	Cenuşiu albicios	Cenuşiu	Se închide la culoare	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis
9	Fe_3SO_4	Gri-alb puţin strălucitor	Alb gălbui cubic sau dendritic	Albicios	Se atacă foarte slab	Idem natural	Idem neatacat		Idem neatacat	Idem neatacat
10	FeS	Galben strălucitor	Galben cu puţin luciu	Cenuşiu deschis	Cenuşiu	Cenuşiu negru	Cenuşiu negru	Galben cenuşiu	Galben cenuşiu	Cenuşiu
11	2 $FeOSiO_2$ faialit	Cristale în sist. rombic	Prizme lungi sau scurte gri pe fond	Cenuşiu mai închis	Se închide la culoare şi se atacă puţin	Se închide la culoare şi se atacă	Idem neatacat	Închis la culoare	Idem atacat HCl	Idem atacat HCl
12	$Ca_2Fe(SiO_2O_7)$ melilit	Cristale lungi aciculare	Gen. gălbui cristale aciculare	Cenuşiu	Se închide la culoare	Apar zgîrieturi în lungime, cristalele se înegresc	Cenuşiu închis	Se înehide la culoare	Idem atacat HCl	Idem atacat HCl

Continuare tabela 2

Atacat $AgNO_3$ (0,1 n)			Atacat HNO_3			Caracteristici de identificare		
Natural	în zgură		Natural	în zgură		Natural	în zgură	
la microscop	la microscop	în fotografie	la microscop	la microscop	în fotografie	la microscop	la microscop	în fotografie
Cenuşiu închis	Idem natural	Cenuşiu închis	Idem atacat	Idem natural	Cenuşiu închis	Neatacat, gri-bleu strălucitor	Neatacat, idem natural	Alb spre cenuşiu
Cenuşiu conturat	Idem natural	Cenuşiu închis	Cenuşiu inc..is	Cennşiu închis, conturat	Cenuşiu închis negru	Neatacat, cenuşiu albicios	Cristale dendritice mai frecvente — atac $FeCl_3$ 10%	Cenuşiu
Negru	Cenuşiu	Negru	Negru	Cenuşiu negru	Negru	Neatacat triunghiuri	Atacat FeCl 10% albastru intens chiar violet	Cenuşiu
Negru atac HCl	Idem atac HCl contur puternic	Cenuşiu închis puternic	Idem, atac HCl	Idem atac HCl	Cenuşiu negru conturat	Neatacat, puternic cu laturi concave sau drepte, culoare cenuşie	Atacat HCl, se înegresc cristale apar zgîrieturi paralele cu o latură	Cenuşiu închis
Negru atac HCl	Idem atac HCl	Alb conturat	Idem atac HCl	Idem natural	Alb conturat	Neatacat, roşcat puternic strălucitor	Neatacat, picături strălucitoare roşcate	Alb puternic
Se închide la culoare	Se închide la culoare şi crapă	Cenuşiu	Bleu închis	Idem natural	Cenuşiu închis	Neatacat, cenuşiu bleu strălucitor	Atacat $AgNO_3$ 0,1 *n*; se închide culoarea, se crapă	Cenuşiu închis
Idem atac $FeCl_3$	Idem atac $FeCl_3$	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Cenuşiu închis	Neatacat, bleu strălucitor	Atac HNO_3 conc, se închide culoarea	Cenuşiu închis
Cenuşiu închis după 15″	Negricioase	Cenuşiu închis	Cenuşiu după 10″	Idem natural	Cenuşiu negru	Neatacat cenuşiu lăptos, de obicei în jurul PbS	Atac $AgNO_3$ 0,1 *n*; cenuşiu negricios, apare des sub formă cubică	Cenuşiu închis
—	Idem neatacat	Idem neatacat	—	Idem neatacat	Idem neatacat	—	Apare cubică sau dendritică, nu se atacă cu nici un reactiv în afară de HCl conc.	Alb
Se închide culoarea	Galben puternic închis	Cenuşiu	Galben închis	Idem atac $AgNO_3$	Cenuşiu	Neatacat galben deschis strălucitor	Atac HCl diluat se înegreşte	Cenuşiu spre negru
Atac puternic HCl	Idem natural	Cenuşiu negru	Idem atac $AgNO_3$	Idem natural	Cenuşiu închis	Neatacat, cristale rombice cu habitus priam cenuşiu	Atac HCl diluat, cristale prismatice cu goluri, culoarea se închide	
Idem atac HCl	Idem atac HCl dar mai puternic	Cenuşiu negru	Idem atac HCl	Idem natural	Cenuşiu închis	Neatacat, cristale prizmatice cenuşii	Cristale aciculare şi prizmatice-compacte; culoarea cenuşiu gălbui, atac HCl diluat. Se înegreşte cristalul, apar zgîrieturi în lungul cristalelor	Cenuşiu închis

* Fotografiile sînt executate pe hîrtie obişnuită alb-negru, din care cauză nu se pot vedea nuanţele şi culorile ce apar la examinarea la microscop.

reactivi reacţii cu totul caracteristice, s-au studiat în prealabil la microscop în minerale naturale compuşii care s-au presupus că există în zgură. Apoi au fost supuşi la diferite atacuri cu reactivi spre a stabili reacţiile caracteristice pentru fiecare în parte.

Astfel sulfura de plumb (PbS) în mineralul natural la microscop apare cu figuri (clivaj cubic) cu contur triunghiular, pe care nu le-am găsit niciodată într-o zgură, însă sulfura de plumb (PbS) naturală cît şi cea din zgură la atacul cu $FeCl_3$ 10% se colorează intens albastru sau la un atac mai înaintat, chiar în violet.

Rezultatele acestui studiu, completate cu studiul eşantioanelor de zguri ce s-a făcut ulterior sînt trecute în tabela 2.

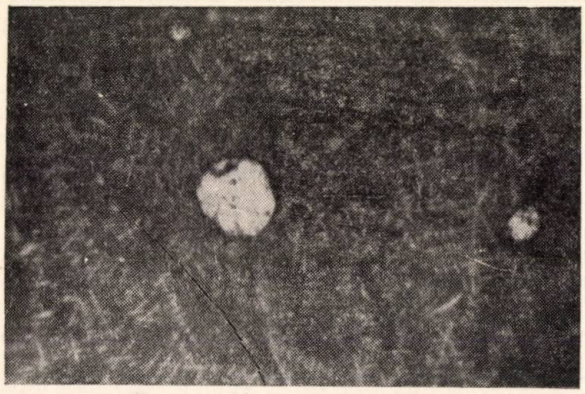


Fig. 1. Micrografia 1×135 : *1* – picătură de mată cuproasă ; *2* – magnetită dendritică.

Zgură de la Water-jaket circular de compoziţia :
Pb = 2,9%
Cu = 0,95%
CaO = 9,9%
FeO = 33,6%
SiO_2 = 31,9%

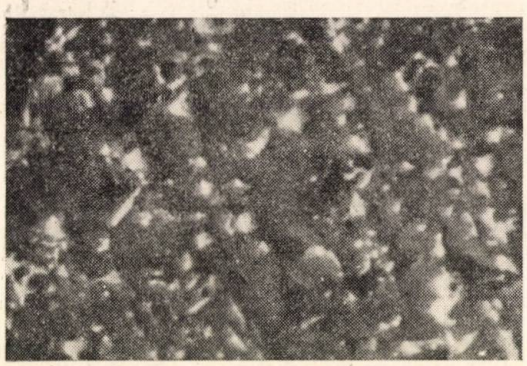


Fig. 2. Micrografia 2×135 : *1* – poliedrii de magnetită.

Zgură de la Water-jacket dreptunghiular de compoziţia :
Pb = 5,11%
Cu = 0,86%
CaO = 11,1%
FeO = 46,7%
SiO_2 = 27%
Zn = 8,3%

Cercetînd la microscop eşantioane de zgură de la Water-jacket cu secţiune dreptunghiulară şi cu secţiune circulară, se remarcă frecvent următorii compuşi :

a) Magnetita (Fe_3O_4) domină în zgurile de la Water-jacket dreptunghiular, apărînd în cristale dendritice sau cubice de culoare albăptoasă, de tipul celor din micrografiile 1,2,3.

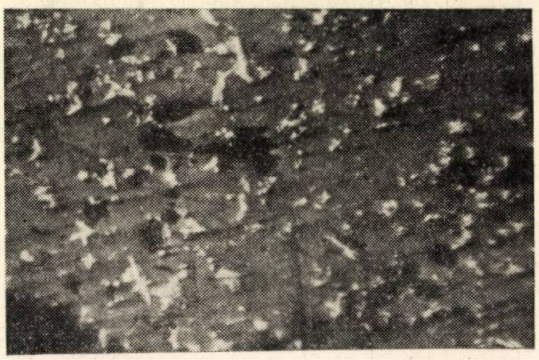


Fig. 3. Micrografia 3×135 : *1* – magnetită dendritică în masa de silicaţi necristalizaţi.

Zgură de la Water-jacket dreptunghiular de compoziţia :
Pb = 3,65%
Cu = 0,62%
Zn = 9,91%
CaO = 11,3%
FeO = 39,8%
SiO_2 = 27,06%

b) Mată plumbo-cuproasă cu aspect de eutectic lamelar, format din două faze : PbS de culoare cenuşie şi o soluţie solidă de $FeS.Cu_2S$ în majoritatea cazurilor. Aspecte caracteristice prezintă micrografiile 4 şi 5.

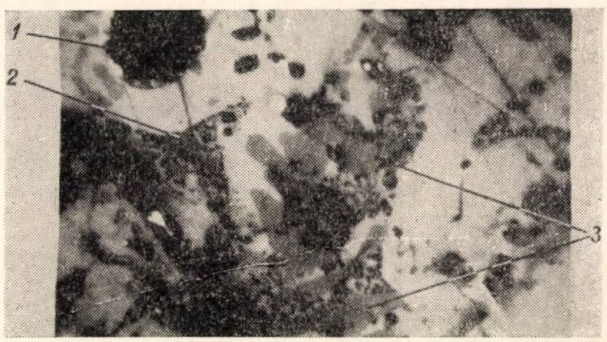


Fig. 4. Micrografia 4×135 : *1* – mată cuproasă *2* – mată plumbo-cuproasă ; *3* – cristale de ZnS.

Zgură de la Water-jacket dreptunghiular de compoziţia :
Pb = 4,27%
Cu = 0,77%
Zn = 10,83%
CaO = 5,65%
FeO = 42,77%
SiO_2 = 27,52%

La atacul cu $FeCl_3$ (10%) sulfura de plumb din mata plumbo-cuproasă se colorează intens albastru, însă în fotografie nu apare nici o deosebire accentuată. Mai evident în fotografie se observă comportarea la atacul cu HNO_3 concentrat sau $AgNO_3$ (0,1 *n*), cînd lamelele eutec-

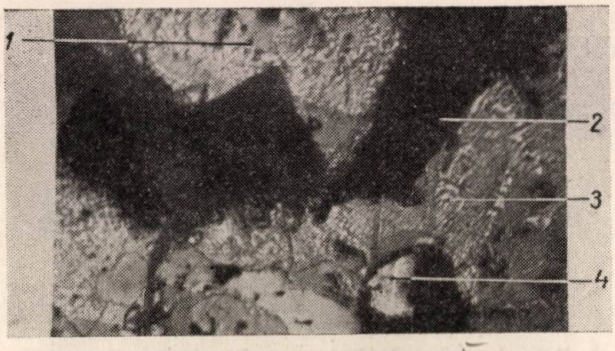


Fig. 5. Micrografia 5×210 : Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia :
1 – cristale primare de PbS ;
2 – cristal de silicat ;
3 – eutectic plumbo-cupros ;
4 – cupru metalic.
Pb = 2,3%
Cu = 0,8%
CaO = 15%
FeO = 34,5%
SiO_2 = 32,2%

ticului se distrug complet după cum reiese şi din micrografia 6.

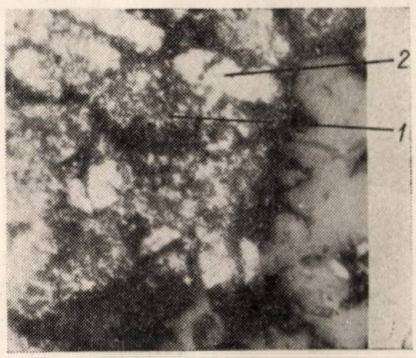


Fig. 6. Micrografia 6 :
1 – eutectic plumbo-cupros atacat cu $AgNO_3$ 0,1 *n* ;
2 – cristale de PbS.
Zgura de la Water-jacket circular de compoziţia :
Pb = 2,3%
Cu = 0,8%
CaO = 15%
FeO = 34,5%
SiO_2 = 32,2%

c) Sulfuri de cupru de diferite tipuri (Cu_2S,CuS,Cu_5FeS_4) simple sau asociate în picături de mată cu sulfura de fier. Se întîlneşte, dar mai rar şi FeS, alături de sulfurile de cupru. În micrografia 7 se întîlnesc aceste tipuri de sulfuri.

Picătura de mată cuproasă (FeS+Cu_2S) sînt vizibile şi în micrografiile 1 şi 4.

d) PbO liber sub formă dendritică, care după dispoziţia lui în zgură, face să se creadă că a fost substituit din silicat prin CaO ; procesul de substituţie a avut loc în masa de zgură lichidă, după ce aceasta a trecut prin zona de reducere a gurilor de vînt, fără să fi avut loc reducerea.

Aspectul oxidului de Pb se poate vedea în micrografiile 8 şi 12.

e) Un compus foarte interesant şi destul de frecvent în zgurile de la Water-jacket circular este metasilicatul de Pb şi Zn care, ca

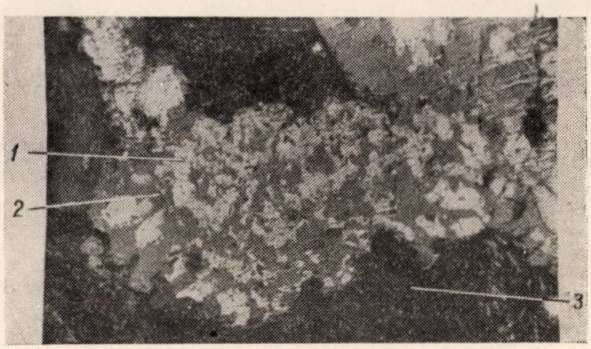


Fig. 7. Micrografia 7×200 : Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia :
1 – cristale de FeS ;
2 – cristale de Cu_5FeS_4 ;
3 – metasilicat de Pb şi Zn corodat de masă zgură ;
4 – eutectic lamelar de FeS şi Cu_2S.
Pb = 2,7%
Cu = 0,62%
CaO = 14,6%
FeO = 32,0
SiO_2 = 33,5%

mineral natural, poartă numele de „Larsenit". Forma cea mai caracteristică se poate vedea în micrografiile 9 şi 10.

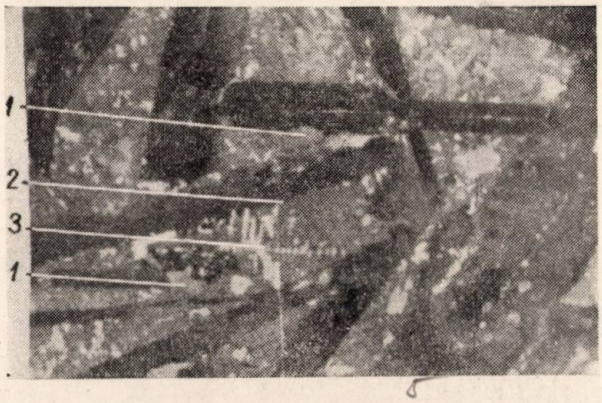


Fig. 8. Micrografia 8 : Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia :
1 – spineli zincoşi ;
2 – melilit ;
3 – PbO dendritic.
Pb = 3%
Cu = 1,1%
CaO = 13,6%
FeO = 26,0%
SiO_2 = 33,0%

Compusul acesta de Pb şi Zn poate fi atacat foarte uşor cu diferiţi reactivi specificaţi în tabela 2. Se înnegreşte şi se conturează puternic după cum se vede şi în micrografia 11, fără să se distrugă.

f) Un compus destul de frecvent este un tip de spinel zincos, care apare în forma sa caracteristică în micrografia 12. De asemenea, mai este vizibil şi în micrografia 8.

Aceşti spineli zincoşi nu sînt doriţi, deoarece duc la mărirea viscozităţii şi blochează FeO necesar formării zgurii.

g) În afară de acești compuși metalici care sînt cuprinși mai frecvent în zgurile amintite, se mai găsesc și particule de PbS și ZnS.

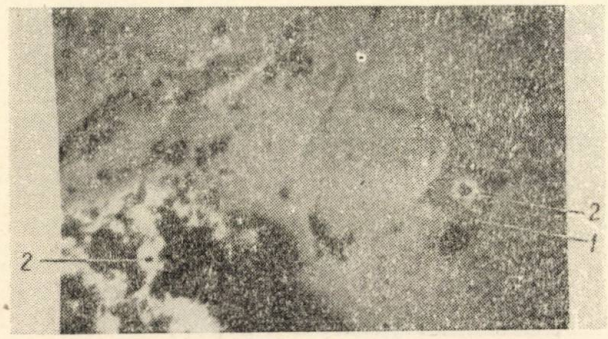


Fig. 9. Micrografia 9×135 : Zgură de la Water-jacket circular de compoziția :
1 – cristal de metasilicat de Pb și Zn cu incluziune de mată ;
2 – mată cuproasă.
Pb = 2,8%
Cu = 1,2%
Zn = 7,4%
CaO = 10,6%
FeO = 32,8%
SiO_2 = 31,7%

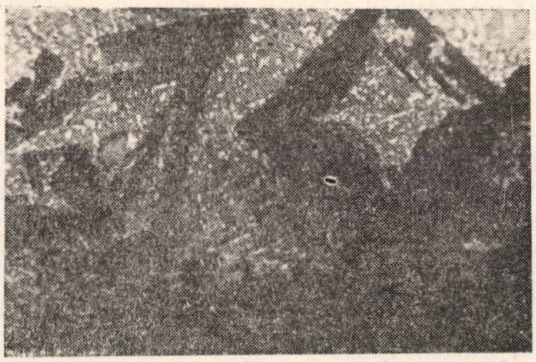


Fig. 10. Micrografia 10×200: Zgură de la Water-jacket circular de compoziția :
1 – cristale de metasilicat de Pb și Zn corodate de masa de zgură, în care se văd cristale mici de Fe_3O_4 (alb).
Pb = 3,5%
Cu = 0,96%
CaO = 14,8%
FeO = 29,6%
SiO_2 = 32,5%

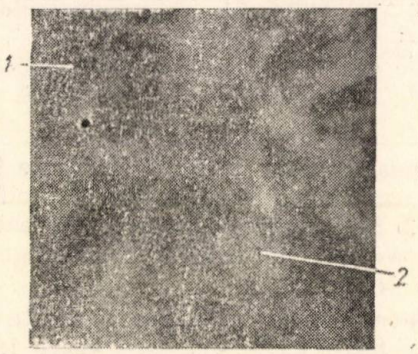


Fig. 11. Micrografia 11×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziția :
1 – cristale de PbZnSiO atacate cu $FeCl_3$ 10% ;
2 – mată cuproasă atacată.
Pb = 2,8%
Cu = 1,2%
CaO = 10,6%
FeO = 32,8%
SiO_2 = 31,7%
Zn = 7,4%

Picăturile de PbS sînt rare, de tipul celor din micrografia 13.

Sulfura de zinc este vizibilă în micrografiile 9 și 12.

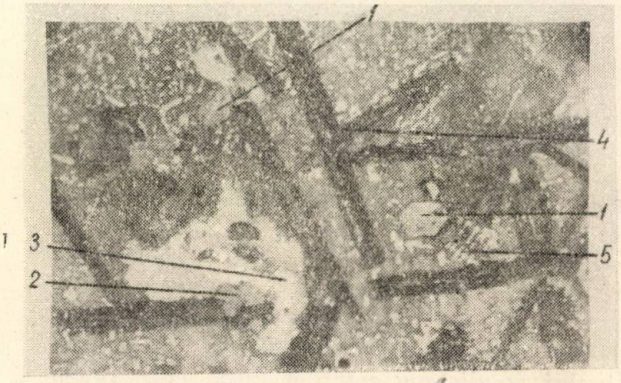


Fig. 12. Micrografia 12×200: Zgură de la Water-jacket circular de compoziția :
1 – spineli zincoși ;
2 – ZnS ;
3 – FeS ;
4 – melilit ;
5 – PbO dendritic ;
Pb = 3,0%
Cu = 1,1%
CaO = 13,0%
FeO = 26,0%
SiO_2 = 33%
Zn = 8,2%

Masa de fond a zgurii este constituită de silicați calcoferoși de diferite tipuri. Zgurile de la Water-jacket dreptunghiular, datorită

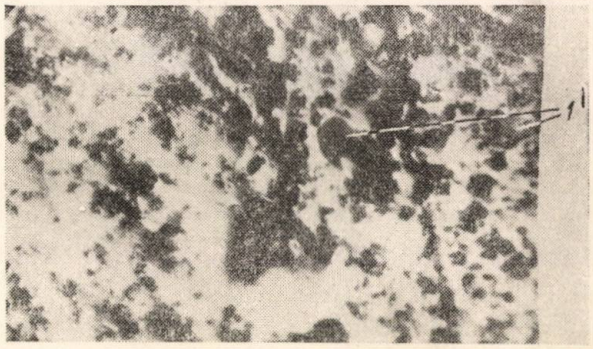


Fig. 13. Micrografia 13×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziția :
1 — sulfură de Pb.
Pb = 2,8%
Cu = 1,2%
CaO = 10,6%
FeO = 32,8%
SiO_2 = 31,7%
Zn = 7,4%

modului cum au fost luate probele (din șuvoiul lichid), s-au răcit foarte repede și silicații nu au avut timpul să cristalizeze. De aceea, fondul de bază apare ca o masă omogenă, ca în micrografiile 2 și 3.

În urma atacului cu diferiți reactivi, în general, masa de fond se atacă, luînd un aspect globular, ca în micrografia 14.

La zgurile de la Water-jecket circular, răcirea făcîndu-se în condiții normale, suficient de

încet ca să poată cristaliza silicaţii, se observă în toate eşantioanele cercetate prezenţa diferitelor tipuri de silicaţi, cum sînt cei din micrografiile 8, 12, 15, 16.

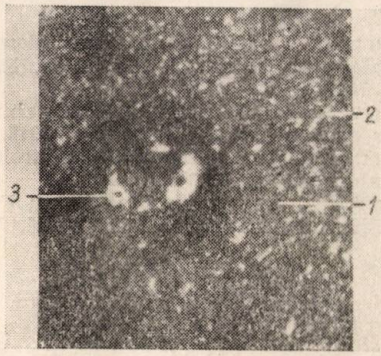


Fig. 14. Micrografia 14×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia : Pb = 5,6%, Cu = 0,82%, Zn = 7,28%, CaO = 9,93%, FeO = 36,46%, SiO_2 = 36,32%. *1* – fondul de silicaţi necristalizaţi, atacat cu $FeCl_3$ 10% ; *2* – magnetită neatacată cu Cl_3Fe 10% ; *3* – mată cuproasă atacată. 5 Atac : $FeCl_3$ 10%.

Fig. 15. Micrografia 15×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia : Pb = 2,8%, Cu = 1,2%, Zn = 7,4%, CaO = 10,6%, FeO = 32,8%, SiO_2 = 31,7%. *1* – cristale de silicaţi.

Fig. 16. Micrografia 16×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia : Pb = 2,3%, Cu = 0,8%, CaO = 15,0%, FeO = 34,5%, SiO_2 = 32,2%. *1* – cristale de faialit ($2FeO.SiO_2$) ; *2* – cristale de melilit foarte bine dezvoltate : $Ca_2Fe(Si_2O_7)$; *3* – eutectic plumbo-cupros ; *4* – cupru metalic.

Cristalele aciculare din micrografiile 8 şi 12 sînt de melilit, un constituent care este foarte frecvent în zgurile de la Water-jacket circular fiind excepţional de bine dezvoltat. Cu ajutorul a diferiţi reactivi se atacă foarte uşor înnegrindu-se şi conturîndu-se foarte accentuat. Micrografiile 17 şi 18 ilustrează acest fapt.

Fig. 17. Micrografia 17×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia : Pb = 2,8%, Cu = 1,2%, Zn = 7,4%, CaO = 10,6%, FeO = 32,8%, SiO_2 = 31,7%. *1* – cristale de silicaţi, atacate 10%.

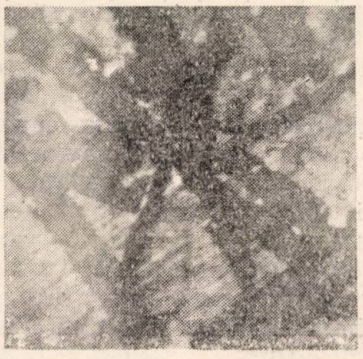


Fig. 18. Micrografia 18×135: Zgură de la Water-jacket circular de compoziţia : Pb = 3%, Cu = 1,1%, CaO = 13,0%, FeO = 26,0%, SiO_2 = 33,0%. *1* – cristale de melilit atacate cu $Fe_2(SO_4)$10% (în dispoziţia preferată de rozetă).

Concluzii

1. S-au identificat microscopic în zgurile studiate următorii compuşi :

a) ai fierului sub formă de magnetită, spineli zincoşi, faialit ;

b) ai plumbului, sub formă de sulfură simplă (PbS), mată ($PbS+FeS.Cu_2S$), oxid (PbO), silicaţi ($PbZnSiO_4$);

c) ai cuprului sub formă de sulfură simplă (Cu_2S), mată (Cu_2S+FeS) ;

d) ai zincului sub formă de : sulfură, spineli şi silicaţi ($PbZn\ SiO_4$) ;

e) ai calciului și bioxidului de siliciu, sub formă de melilit și silicați pătratici sau cubici, a căror compoziție nu s-a stabilit.

2. Prezența acestor compuși poate fi provocată de :

a) atmosfera insuficient reducătoare în cuptorul de topire ;

b) zguri prea ușor fuzibile, care antrenează oxizi și silicați nereduși ;

c) un conținut bogat de material mărunt în șarjă ;

d) o viscozitate mare a zgurilor :

e) decantarea insuficientă a produselor.

3. În vederea remedierii acestor deficiențe este necesară înlăturarea cauzelor care le-au produs.

BIBLIOGRAFIE

1. Loscutov F. M., Reducerea pierderilor de metale utile la zgurile de haldă, Metalurghizdat, 1943.
2. Cijicov D. M., Izdat Ac N., Metalurgia metalelor grele neferoase, Moscova, 1948.
3. Beliankin D. S., Petrografia pietrelor tehnice, Metalurghizdat, 1948
4. Lupu Al., Caloianu C., Olaru Fl., Buletin științific al Academiei R.P.R., vol. *VI*, 1954.

OBȚINEREA ZINCULUI DE PURITATE AVANSATĂ

Ing. I. Buda, ing. B. Müller și ing. E. Ilinescu

I

Zincul tehnic, cît și zincul de puritate avansată, se utilizează în industrie pe o scară largă. Gradul de puritate condiționează caracteristicile fizico-mecanice și chimice, cît și domeniul lor de utilizare în tehnica modernă.

Zincul obținut pe cale pirometalurgică se caracterizează printr-un conținut ridicat de impurități, fapt ce atrage după sine și utilizări limitate. În țara noastră, zincul pirometalurgic se elaborează în trei calități corespunzătoare standardelor în vigoare, cu un conținut în impurități prezentat în tabela 1.

Tabela 1

Calitate	Simbol	Zn min. %	Impurități, maxim %							
			Pb	Cd	Fe	As	Sb	Cu	Sn	Alte impurități
L	Zn L	98,6	1,5	0,1	0,04	0,005	0,015	0,005	0,002	rest
O	Zn O	98,6	1,25	0,2	0,04	0,005	0,015	0,05	0,002	rest
Z	Zn Z	97,5	2	0,2	0,1	0,01	0,02	0,05	0,02	rest

După cum rezultă din tabela 1, impuritățile care participă cu un procent mai ridicat în compoziția zincului sînt : Pb, Cd, Fe. Prezența plumbului nu are nici o influență asupra caracteristicilor mecanice ale zincului, mărindu-i în schimb solubilitatea în acizi. Cînd zincul conține alături de Pb ca impurități și Sn laminarea lui la temperaturi de peste 150°C este imposibilă deoarece eutecticul ternar de Zn, Pb, Sn are temperatura de topire la aproximativ 150°C.

Fierul, ca impuritate, întîrzie procesul de recristalizare a Zn și contribuie la obținerea unor table ecruisate. De asemenea, ca și Cd, Fe mărește duritatea zincului. Zincul de puritatea arătată se poate utiliza la fabricarea laminatelor fără o întrebuințare specială, la fabricarea alamei, a albului de zinc și pentru zincarea la cald a tablei de oțel. De asemenea, se mai poate utiliza la rafinarea Pb, la obținerea metalelor nobile prin cementarea lor din soluții de cianuri, cum și la elaborarea unor aliaje.

Zincul utilizat în industria electrotehnică sub formă de tablă și benzi, la obținerea unor piese importante pentru aparate de automobile și avioane turnate sub presiune, precum și la obținerea oxidului de zinc chimic pur și a produșilor farmaceutici pe bază de săruri de zinc, trebuie să aibă o puritate avansată.

De asemenea, la obținerea alamelor speciale și a siluminelor cu Zn și Cu, este necesar un Zn cît mai pur. În tabela 2 sînt indicate calitățile de Zn ce se fabrică în U.R.S.S. și care corespund celor mai pretențioase cerințe ale tehnicii.

Tabela 2

Marca	Zn min. %	Impurități, maxim %							
		Pb	Fe	Cd	Cu	As	Sb	Sn	Total impurități
T.V.	99,99	0,005	0,003	0,002	0,001	—	—	0,001	0,01
T.O.	99,96	0,015	0,01	0,01	0,001	—	—	0,001	0,04
T. 1	99,94	0,024	0,015	0,014	0,002	—	—	0,001	0,06
T. 2	99,9	0,05	0,05	0,02	0,005	—	—	0,001	0,1

Zincul de puritate avansată se poate obține prin prelucrarea directă a concentratelor zincoase, după procedeul electrolitic sau prin rafinarea zincului brut de cuptor, prin rafinarea pe cale termică. Dezvoltarea continuă a industriei noastre în anii puterii populare a impus

metalurgiştilor din ramura metalurgiei neferoase sarcina producerii zincului de puritate înaltă, atît de necesar în tehnica modernă.

Astfel, la sfîrşitul anului 1959 a intrat în producţie, ca rezultat al colaborării frăţeşti cu Republica Populară Polonă, instalaţia de rafinare a zincului pe cale termică.

II

Bazele teoretice ale procesului rafinării zincului pe cale termică

Procesul obţinerii zincului de puritate înaltă pe cale termică se bazează pe diferenţa între punctele de fierbere ale impurităţilor şi zincului, aşa cum reiese şi din diagrama tensiunilor de vapori prezentată mai jos (fig. 1).

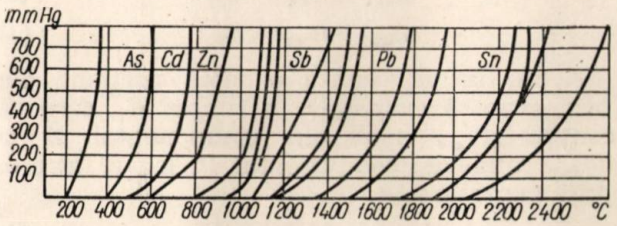


Fig. 1. Diagrama tensiunilor de vapori ale metalelor.

Pentru înţelegerea mai uşoară a realizării practice a procesului, se dau mai jos punctele de fierbere ale impurităţilor şi zincului, în două grupe :

a) Impurităţi cu punctul de fierbere inferior zincului :

Arseniul	625°C
Cadmiul	765°C
Zincul	907°C

b) Impurităţi cu punctul de fierbere superior zincului :

Stibiul	1 440°C
Indiul	2 097°C
Cuprul	2 535°C
Plumbul	1 740°C
Staniul	2 200°C
Fierul	peste 2 700°C

În practică, procesul rafinării se realizează în două coloane : coloana de plumb şi coloana de cadmiu. În coloana de plumb se separă, trecînd în stare de vapori As, Cd şi Zn de restul impurităţilor, care la temperatura de lucru a coloanei nu trec în stare de vapori. În coloana de cadmiu, se va separa As şi Cd de Zn, primele două trecînd aproape integral în stare de vapori.

După cum se poate deduce, obţinerea zincului pur comportă două procese fizice :

a) distilarea componenţilor soluţiei metalice lichide, în proporţii ce depind de temperatură, de concentraţia lor în soluţie şi de coeficienţii de activitate respectivi ;

b) deflegmarea componenţilor cu punctul de fierbere mai ridicat, din amestecul de vapori formaţi, urmată de condensarea restului fazei de vapori.

În cazul de faţă ne interesează compoziţia fazei de vapori, deoarece de aceasta este legată în cea mai mare măsură — dar nu total — şi compoziţia fazei lichide, rezultată în urma condensării.

Deflegmarea unei fracţiuni din componenţii cu punctul de fierbere mai ridicat face ca în amestecul de vapori compoziţia fazei lichide să fie aceeaşi cu a fazei gazoase din care a provenit. Compoziţia fazei gazoase va depinde la rîndul său de compoziţia fazei lichide ce o generează, la temperatura dată.

Din punctul de vedere al fazei lichide, ne situăm în cazul lichidelor total miscibile. Aşa cum rezultă şi din fig. 2 a sistemului soluţie-vapori pentru lichide reciproc solubile, faza gazoasă va conţine o cantitate mai mare de componenţi cu temperatura mai mică de fierbere decît soluţia din care s-a format.

De asemenea, din figură mai rezultă că există un punct *S*, în care compoziţia fazei lichide este aceeaşi cu a fazei gazoase (curba *1*).

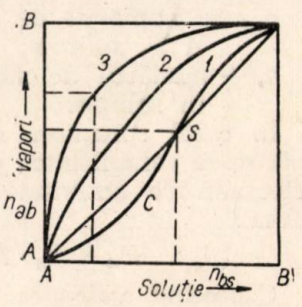


Fig. 2. Diagrama sistemului soluţie-vapori pentru lichide reciproc solubile.

Acest punct reprezintă aşa-numitul punct azeotrop. În acest punct, compoziţia fazei lichide corespunzătoare reprezintă compoziţia marginală la care aceasta poate fi îmbogăţită cu ajutorul distilării. Temperatura de fierbere a soluţiei este cuprinsă de obicei între temperaturile de fierbere ale componenţilor puri (curba *1*, fig. 3).

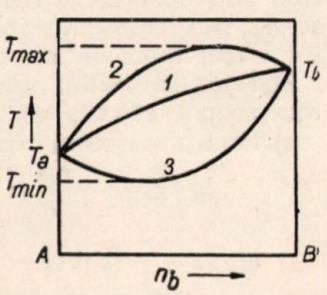


Fig. 3. Variaţia temperaturii de fierbere, funcţie de compoziţia soluţiei.

În cazul soluţiilor azeotrope, temperatura de fierbere — maximă sau minimă — este în alte puncte decît cele marginale (curbele *2* şi *3*, fig. 3). În baza considerentelor teoretice mai sus arătate, rezultă că faza gazoasă în coloana de Pb conţine As, Cd, Zn, cum şi cantităţi mici de vapori de Pb, In, Sn, în concentraţii mai mici decît cele din faza lichidă.

Prin deflegmare, cea mai mare fracţiune a vaporilor de Pb, In şi Sn se va condensa, separîndu-se de vaporii de Zn, Cd şi As, dacă există. Aplicînd deci în mod corect distilarea

și deflegmarea putem îmbogăți soluția, cît și faza gazoasă, în anumiți componenți, ceea ce practic se realizează la rafinarea zincului pe cale termică.

Atît în proiectare cît și în exploatarea practică, prezintă interes calculul compoziției fazei gazoase rezultate în coloanele de distilare. Pentru aceasta ne trebuie valoarea presiunii parțiale P a fiecărui component în faza gazoasă, care se calculează cu ajutorul legii lui Raoult :

$$P_A = \pi_A N_A$$

în care :

π_A este presiunea vaporilor componentului pur A la temperatura dată ;

N_A — fracțiunea molară a componentului A în soluție.

La rîndul său,

$$N_A = \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

în care :

n_a este numărul de moli ai componentului A în soluție ;

n_b — numărul de moli ai componentului B în soluție.

În cazul soluțiilor reale, legea Raoult își păstrează valabilitatea prin introducerea coeficientului de activitate f, deci în final vom avea :

$$P_A = \pi_A \cdot N_A \times f_a \qquad (1)$$

Cunoscînd valoarea lui f_a, putem calcula deci valoarea lui P_A. Deoarece soluțiile practice cu care se lucrează la rafinarea zincului conțin un număr foarte mare de componenți, problema calculului coeficientului de activitate al fiecărui component în parte ar fi foarte dificilă. Practic însă, s-au luat în considerare sistemele binare Zn — Pb, Zn — Cd, aceste trei elemente intervenind în concentrații mai mari în soluție.

Mai jos se redau relațiile cu ajutorul cărora se pot calcula coeficienții de activitate :

a) Pentru sistemul binar Zn — Pb :

$$\lg f_{Zn} = -\frac{848}{T}(1 - N_{Zn})\,1{,}43$$

$$\lg f_{Pb} = \frac{1}{T}[848(1 - N_{Zn})1{,}43 - 2820 (1 - N_{Zn})0{,}43 + 1972]$$

în care :

$$N_{Zn} + N_{Pb} = 1$$

b) Pentru sistemul Zn — Cd :

$$\lg f_{Zn} = -\frac{391{,}6}{T}(1 - N_{Zn})1{,}67$$

$$\lg f_{Cd} = \frac{391{,}6}{T}(1 - N_{Zn})1{,}67 - \frac{975{,}9}{T}(1 - N_{Zn})0{,}8 + \frac{584{,}3}{T}$$

Analog, $N_{Zn} + N_{Cd} = 1$.

În baza acestor relații, se poate trece la calculul compoziției fazei gazoase. Calculul se va referi la un sistem binar format din componenții A și B.

Se vor folosi notațiile :

n_{as} — numărul de moli ai componentului A în soluție ;

n_{ab} — numărul de moli ai componentului B în soluție ;

N_{as} — fracțiunea molară a componentului A în soluție ;

N_{bs} — fracțiunea molară a componentului B în soluție.

Pentru faza de vapori se păstrează aceleași notații intervenind însă indicele v. După evaporarea parțială a soluției, compoziția fazelor va fi :

$$n_{asx} + n_{avx} = n_{as} \qquad (2)$$

$$n_{bsx} + n_{bvx} = n_{bs} \qquad (3)$$

Acum se va analiza o mică porțiune din faza gazoasă, evaporată în timpul d_t, care va conține dn_{avx} moli din componentul A și dn_{bvx} moli din componentul B, legați între ei prin expresia :

$$dn_{avx} + dn_{bvx} = dx. \qquad (4)$$

Analog vom avea și relațiile :

$$n_{avx} + n_{bvx} = x \qquad (5)$$

$$N_{as} + N_{ns} = 1 \qquad (6)$$

$$N_{av} + N_{bv} = 1 \qquad (7)$$

Se face presupunerea că distilarea decurge în condiții în care raportul

$$\frac{N_{av}}{N_{bs}} = K_{Db} = \text{constant}, \qquad (8)$$

K_{Db} reprezentînd coeficientul de distilare al componentului B. Cantitatea componentului B trecută în faza de vapori în intervalul de timp d_t este :

$$N_{bv} = \frac{dn_{bvx}}{dn_{avx} + dn_{bvx}}, \qquad (9)$$

iar în faza lichidă a rămas :

$$N_{bs} = \frac{n_{bs} - n_{bvx}}{n_{as} + n_{bs} - (n_{avx} + n_{bvx})}. \qquad (10)$$

Înlocuind aceste valori ale lui N_{bv} și N_{bs} în relația (8) obținem :

$$1 \cdot \frac{dn_{bvx}}{dn_{avx} + dn_{bvx}} = \frac{n_{bs} - n_{bvx}}{n_{as} + n_{bs} - (n_{avx} + n_{bvx})} \qquad (11)$$

și făcînd înlocuirile corespunzătoare relațiilor (4) și (5) se obține :

$$\frac{dn_{bvx}}{dx} = K_{Db} \frac{n_{bs} - n_{bvx}}{n_{as} + n_{bs} - x} \qquad (12)$$

iar după separarea variabilelor

$$\frac{dn_{bvx}}{n_{bs} - n_{bvx}} = K_{Db} \frac{dx}{n_{as} + n_{bs} - x}. \qquad (13)$$

Integrarea acestei expresii se poate face numai în cazul cînd K_{Db} este constant, deci în

cazul evaporării izoterme. După integrare se va obține :

$$\ln (n_{bs} - n_{bvx}) = K_{Db} \ln (n_{as} + n_{bs} - x) + C. \quad (14)$$

Mărimea constantei de integrare C se va stabili, folosindu-se condițiile limită ; astfel la începutul distilării :

$$x = 0 ; \; n_{bvx} = 0.$$

În aceste condiții expresia (14) va lua aspectul :

$$\ln n_{bs} = K_{Db} \ln (n_{as} + n_{bs}) + C. \quad (15)$$

Substituind valoarea lui C dată de relația (15) în relația (14) se va obține :

$$\ln \left(1 - \frac{n_{bvx}}{n_{bs}}\right) = K_{Db} \ln \frac{x}{n_{as} + n_{bs}} \quad (16)$$

iar după transformare :

$$\frac{x}{n_{as} + n_{bs}} = 1 - \left(1 - \frac{n_{bvx}}{n_{bs}}\right)^{\frac{1}{K_{Db}}}. \quad (17)$$

Înlocuind pe x prin $n_{avx} + n_{bvs}$, se obține în final :

$$n_{avx} + n_{bvs} = (n_{as} + n_{bs})\left[1 - \left(1 - \frac{n_{bvx}}{n_{bs}}\right)^{\frac{1}{K_{Db}}}\right] \quad 18)$$

Această relație este valabilă, cum s-a arătat și mai înainte numai în cazul lui K_{Db} constant. Practic însă, K_{Db} are o valoare variabilă. Se poate totuși aplica această relație și în cazul lui K_{Db} variabil, folosind valoarea medie a acestuia între două valori limite ; rezultatele practice confirmă acest lucru. Această relație corespunde condițiilor practice de la rafinarea zincului pe cale termică ; adică compoziția fazei gazoase nu este în echilibru cu a fazei lichide.

În baza unor raționamente similare se pot scrie ecuații de aceeași formă cu relația (18) și care să reprezinte ecuația de calcul a evaporării în coloane sau a deflegmării în deflegmatoare.

Descrierea și funcționarea instalației

Schema de ansamblu a instalației de rafinarea a zincului prin metoda rafinării pe cale termică este prezentată în fig. 4.

În practică, procesul rafinării zincului se realizează în două coloane deservite de utilajele ajutătoare necesare — coloana numită de plumb și coloana de cadmiu, astfel :

Zincul brut sub formă de plăci de 20—21 kg este urcat cu ascensorul *1* pe platforma de lucru a cuptorului de topire *2*. La intervale de timp strict constante, se introduce numai cîte o placă în cuptorul de topire, prin ușa de alimentare a acestuia. Alimentarea constantă în timp a cuptorului de topire reprezintă un factor de prim ordin în obținerea unui zinc de o puritate scontată. În cuptorul de topire, temperatura optimă de lucru este cuprinsă între 550—600°C, aceasta pentru a avea siguranța omogenității compoziției chimice a zincului topit în toată masa băii metalice lichide. În stare lichidă zincul se scurge sub forma unui jet continuu prin jgheabul *4* în cutia de

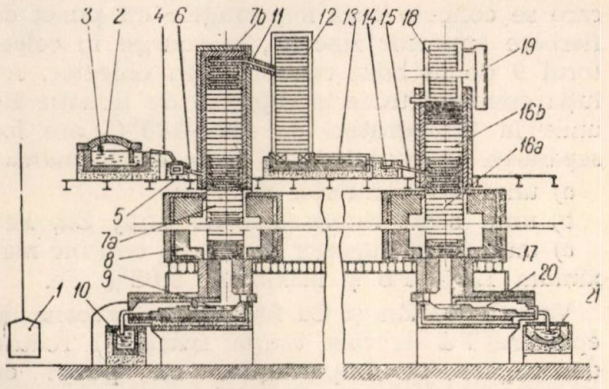


Fig. 4. Secțiunea instalației de rafinare a zincului prin rafinare pe cale termică :
1 – ascensor ; *2* – cuptor de topire ; *3* – zinc topit ; *4* – jgheab ; *5* – cutie de alimentare ; *6* – conductă de alimentare ; *7* – coloana de Pb ; *8* – camera de ardere ; *9* – colector ; *10* – cuptor de licuație ; *11* – conductă ; *12* – condensatorul coloanei de plumb ; *13* – jgheab de alimentare ; *14* – cutie de alimentare ; *15* – conductă de alimentare ; *16* – coloana de cadmiu ; *17* – cameră de ardere ; *18* – condensatori ; *19* – recipient ; *20* – colector ; *21* – rezervor de zinc pur.

alimentare a coloanei de Pb 5. Cutia de alimentare este prevăzută cu un prag care să asigure închiderea hidraulică a coloanei. Din aceasta zincul se scurge prin preaplin în conducta de alimentare *6* a coloanei de Pb 7.

Coloana de plumb este alcătuită din 50 talere de carborundum (fig. 5) astfel zidite, ca să asigure circulația în zig-zag a zincului în interiorul ei. Coloana, la rîndul ei, constă din două părți distincte :

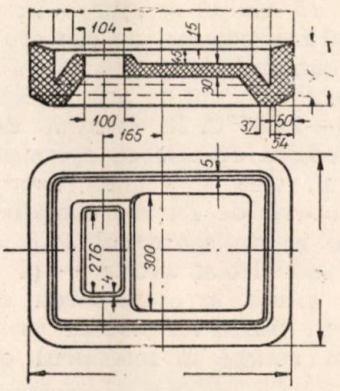


Fig. 5. Taler din carborundum.

— 7 *a* este coloana de epuizare formată din 30 de talere și situată în interiorul camerei de ardere *8*.

— 7 *b* este deflegmatorul format din 20 de talere și reprezintă porțiunea de deasupra camerei de ardere, în continuarea coloanei de epuizare și este izolat cu cărămizi șamot poros.

În interiorul camerei de ardere, temperatura este cuprinsă între 1 080—1 120°C, iar în deflegmator temperatura este cu circa 250°C mai mică. Prin coloana de epuizare se evaporă Cd aproape integral şi 70—75% din zincul introdus; restul de 25—30% din Zn, în care se concentrează impurităţile cu punct de fierbere superior zincului, se scurge în colectorul *9* de la baza coloanei. Din colector, soluţia epuizată trece în cuptorul de licuaţie *10*, unde la temperaturi de 430—440°C are loc separarea excesului de Pb şi Fe cu formarea:

a) unui strat inferior de Pb;

b) unui strat intermediar de aliaj Zn, Fe;

c) unui strat superior de Zn ce conţine maximum 1,2% Pb şi maximum 0,03% Fe.

Vaporii de Zn şi Cd formaţi în coloana de epuizare *7 a* şi care conţin fracţiuni reduse de vapori ai impurităţilor cu punct de fierbere ridicat, circulă în sus prin talerele coloanei şi deflegmatorului. În deflegmator, se produce condensarea celei mai mari părţi a vaporilor impurităţilor cu punct de fierbere mare şi vaporii de Zn—Cd purificaţi; ei trec prin conducta *11* în condensatorul coloanei de Pb *12*.

Condensatorul este zidit din cărămidă de carborundum şi prevăzut în exterior cu plăci izolante mobile. Temperatura optimă de lucru a acestuia este cuprinsă între 600—800°C. În condensator se produce aliajul lichid de Zn şi Cd în urma condensării vaporilor. Aliajul Zn—Cd, din condensatorul *12* prevăzut cu închidere hidraulică, se scurge prin jgheabul de legătură *13* în cutia de alimentare a coloanei de Cd *14*.

Din cutia de alimentare prin conducta de alimentare *15* aliajul se scurge în coloana de epuizare *16 a* a coloanei de cadmiu situată în interiorul camerei de ardere *17*. Temperatura din interiorul camerei de ardere este cuprinsă între 1 020—1 060°C. În coloana de epuizare *16 a* se produce evaporarea aproape integrală a cadmiului, cum şi a unei însemnate părţi din Zn. Vaporii de Zn vor condensa cea mai mare parte în deflegmatorul *16 b* al coloanei de Cd — uşor izolat termic — şi în condensatorul *18* situat în continuarea deflegmatorului. Zincul lichid rezultat în urma condensării se va scurge în interiorul coloanei de epuizare.

În condensatorul *18* temperatura se menţine între 740—760°C, aşa că practic întreaga cantitate a vaporilor de Cd şi restul vaporilor de Zn vor trece în recipientul metalic *19* unde, în prezenţa unei cantităţi limitate de aer, se vor oxida parţial formînd praful bogat în Cd. Deoarece recipientul *19* este etanş nu toată cantitatea de vapori se va oxida şi se va obţine concomitent şi un aliaj metalic solid Zn—Cd.

Zincul lichid din care s-a evaporat cadmiul se scurge în colectorul *20*, de asemenea, foarte bine izolat termic, iar din acesta în rezervorul de zinc pur *21* din care se toarnă cu ajutorul unei oale din fontă în lingouri.

IV

Produsele instalaţiei. Produsele intermediare şi posibilităţi de prelucrare a acestora

Produsele ce se obţin în instalaţia de rafinarea zincului sînt:

a) Produse principale:
- Zn marca RR1
- Zn marca RR2

b) Produse intermediare:
- Pb moale
- Aliaj metalic Cd-Zn
- Oxid Cd-Zn
- Scoarţe oxidice (în cuptorul de topire şi licuaţie)

Compoziţia chimică a produselor principale şi intermediare este redată în tabela 3.

Tabela 3

PRODUSE PRINCIPALE

Produse	Compoziţie chimică, %					
	Zn minimum	Pb maximum	Cd maximum	Fe maximum	Cu maximum	Sn maximum
Zinc RR1	99,99	0,005	0,002	0,001	0,001	0,001
Zinc RR2	98,7	1,25	0,002	0,004	0,001	0,002

PRODUSE INTERMEDIARE

Produse	Compoziţia chimică, %							
	Zn	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Si	O
Pb moale	1,5	98,2	0,001	0,005	0,001	0,005	0,04	—
Aliaj Cd-Zn	70—80	—	20—30	—	—	—	—	—
Oxid Cd-Zn	65—70	—	10—15	—	—	—	—	20
Scoarţe oxidice maximum	78	1—1,5	0,3—0,5	—	—	—	—	20

Randamentul instalaţiei în produse principale adică:

$$\frac{\text{Zn RR1} + \text{Zn RR2}}{\text{Zn prelucrat}} \cdot 100 = \text{minimum } 96\%;$$

iar randamentul în metal este minimum 99%, pierderile nerecuperabile reprezentînd maximum 1%. Produsele intermediare reprezintă maximum 3% din cantitatea prelucrată şi cantitatea lor depinde de compoziţia chimică a zincului brut prelucrat şi de modul de conducere a procesului.

Prelucrarea produselor intermediare

a) Plumbul moale, după cum se vede, în urma dezincării lui prin metodele clasice sau într-o coloană de distilare, se poate obține de o puritate minimum 99,92%.

b) Oxidul de Cd-Zn se prelucrează pe cale hidrometalurgică cu obținerea unui burete de Cd care se prelucrează în continuare pe cale termică, obținîndu-se în final cadmiu metalic de puritate ridicată.

c) Aliajul metalic Cd-Zn, cel mai rațional, se poate prelucra prin distilări repetate într-o coloană cu obținerea unui metal pur, în urma separării Zn.

d) Scoarțele oxidice se prelucrează pe cale termică în cuptoarele cu retorte orizontale, în scopul recuperării zincului din ele.

BIBLIOGRAFIE

1. Militin K. N., Topirea și turnarea aliajelor și metalelor neferoase, Editura Tehnică, București, 1958.
2. Krupkovschi Alex. și Fik M., Procedeul rafinării, Traducere din limba polonă, Katovice, 1958.
3. Slovinschi M. P., Proprietățile fizico-chimice ale elementelor, Editura Tehnică, București, 1955.

OBȚINEREA ELECTROLITICĂ A ZIRCONIULUI METALIC

Ing. Viorica Craiu, ing. Paula Anghel și ing. A. Călușaru

Referințele mai vechi din literatura de specialitate descriu zirconiul ca fiind un metal dur și casant cu o importanță practică relativ scăzută. Cercetările noi au arătat însă că zirconiul, dacă este suficient de pur, devine maleabil și ductil, cu proprietăți interesante, ceea ce a făcut ca utilizarea lui în tehnică să capete o importanță deosebită. De aceea cercetările pentru extragerea și purificarea lui s-au intensificat în ultimii ani.

Una dintre cele mai importante utilizări a zirconiului este aceea legată de construcția reactoarelor nucleare, pentru care este necesară o rezistență mecanică la coroziune ridicată și mai ales secțiunea de captură neutronică redusă. Printre alte metale care pot fi folosite, cum ar fi aluminiul și magneziul, zirconiul are avantajul că, spre deosebire de acestea, nu-și pierde rezistența mecanică la coroziune nici chiar la temperaturi ridicate. În aceste condiții, zirconiul și aliajele sale sînt singurele materiale care pot fi folosite [1].

Față de zirconiu, utilizarea beriliului este frînată pe de o parte de raritatea minereurilor de beriliu, pe de alta, de proprietățile sale mecanice slabe.

În afară de tehnica nucleară, zirconiul are întrebuințări importante în construcția aparaturii chimice, datorită rezistenței la coroziune în medii conținînd acid clorhidric. Se întrebuințează, de asemenea, în electrotehnică pentru degazarea tuburilor de vid și fabricarea condensatorilor electrolitici.

Dificultățile în separarea zirconiului sub formă de metal se datoresc necesității de a-l obține în stare pură. Datorită reactivității deosebite a zirconiului cu oxigenul și azotul la temperaturi ridicate, prepararea acestui metal trebuie făcută la adăpost total de aer. Pe de altă parte, în natură zirconiul este totdeauna întovărășit de hafniu, a cărui eliminare constituie o problemă deosebit de dificilă.

Pentru prepararea zirconiului metalic există în prezent trei metode distincte: *1)* reducerea cu magneziu a tetraclorurii de zirconiu (Kroll); *2)* disociația termică a tetraiodurii de zirconiu (Van Arkel); *3)* electroliza.

Lucrarea prezentă se ocupă de ultimul procedeu.

Importanța procedeului electrolitic constă în simplitatea operațiilor, puritatea ridicată și prețul relativ scăzut al produsului.

Pentru obținerea zirconiului metalic pe cale electrolitică, s-au căpătat rezultate bune numai prin electroliza topiturilor în atmosferă inertă. Acest procedeu a căpătat o extindere industrială largă.

Metodele de electroliză a topiturilor au fost cercetate la început de Troost (1865), apoi de Marden și Rich (1921). Driggs și Lilliendahl (1931) au obținut un patent asupra electrolizei în băi de fluorură. Cercetările au fost reluate de Kroll și colaboratorii, de asemenea, de Steinberg și colaboratorii [2]. Creamer, Chambers și White studiind diferite metode pentru obținerea zirconiului prin procedee electrolitice, au ajuns la concluzia că sînt avantajoase numai metodele din săruri topite.

Steinberg și colaboratorii [2] au studiat trei tipuri de băi: *1)* halogenuri alcaline și K_2ZrF_6 cu sau fără adaosuri de ZrO_2; *2)* halogenuri alcaline și alcalino-teroase și un amestec de 25% NaCl, 25% KCl și 50% $ZrCl_4$ și *3)* halogenuri alcalino-teroase și K_2ZrF_6 cu sau fără adaosuri de ZrO_2. Folosirea de $ZrCl_4$

a condus la obținerea unor depozite foarte fine, care se dispersau în electrolit și se oxidau ușor la spălare. Băile cele mai adecvate aveau compozițiile următoare: *a)* 35 părți $CaCl_2$, 5—25 părți K_2ZrF_6 și 3 părți ZrO_2 și *b)* 100 părți NaCl și 25 părți K_2ZrF_6.

Cercetările ulterioare au fost efectuate în băi cu ultima compoziție, întrucît produsul obținut a fost mult mai pur. Pentru obținerea unui zirconiu metalic pur cu un conținut de oxigen de 0,05—0,08%, un conținut în azot de 0,005—0,01%, un conținut în carbon sub 0,05% și o duritate Rockwell egală cu 80, pe lingouri topite la arc și laminate foi, cercetările executate au arătat că sînt necesare următoarele condiții: *1)* utilizarea unei atmosfere inerte în celulă, *2)* purificarea K_2ZrF_6 prin recristalizare și preelectroliză, *3)* întrebuințarea unor creuzete inerte și *4)* temperaturi de lucru 800—850°C. Condiția a patra este deosebit de importantă pentru producerea unui zirconiu ductil, deoarece la temperaturi între 800—850°C se obțin cristale cu rețea hexagonală.

Ulterior, Raynes, Thelleman, Steinberg și Wainer [3] au comunicat extinderea procesului de la o unitate de laborator de 200 g zirconiu pe șarjă la o celulă de 1,3—1,8 kg pe șarjă și apoi la alta cu o productivitate de 13,5—18,5 kg zirconiu pe șarjă (1,3—2,7 kg/h). Zirconiul metalic produs în această aparatură la scară extinsă a fost verificat calitativ prin analiză chimică și prin metodele metalurgiei fizice și s-a constatat că poate fi comparat cu metalul obținut din buretele de tip Kroll. Ca productivitate procedeul electrolitic este superior.

Anchieux și Dauphin au studiat compoziția băilor electrolitice pentru producerea zirconiului metalic în $ZrCl_4$ dizolvată în cloruri ale metalelor alcaline și alcalinoteroase. Rezultate bune s-au obținut numai în băile care conțin $CaCl_2$ cu KCl sau NaCl. În aceeași aparatură s-au obținut și aliaje de zirconiu. Aliaj de Zr-Be s-a preparat prin electroliza băilor ce conțineau $ZrCl_4$ sau K_2ZrF_6 și $NaBeF_3$ cu KCl sau NaCl la 850°C. Conținutul maxim de beriliu în aliaj a fost 12,0%. Electroliza amestecului de $ZrCl_4$ și $MnCl_2$ la 800°C a dat aliaje de Zr-Mn conținînd compusul $ZrMn_2$. Electroliza amestecurilor de NaCl, K_2ZrF_6 și Na_3AlF_6 la 850°C a condus la formarea de compuși diferiți ca Zr_4Al_3, ZrAl și $ZrAl_3$. Aliaje Zr-U cu un conținut în zirconiu variind de la 18—89% au fost produse prin electroliza amestecurilor NaCl-$ZrCl_4$-UF_6 sau NaCl-K_2ZrF_6-UF_4 la 800°C. Aliaje Zr-Ti au fost obținute prin electroliza amestecurilor NaCl-K_2ZrF_6-K_2TiF_6 la 850°C.

Chauvin, Coriou și Huré [4] descriu amănunțit construcția unei celule de electroliză pentru zirconiu de puritate ridicată în care conținutul de oxigen să fie redus la 0,004%. Aceiași autori au descris [4] separarea zirconiului de hafniu prin electroliză topită. Pornind de la fluozirconat de potasiu ce conținea 0,6% Hf au obținut o pulbere de zirconiu cu 0,05% Hf. Procentul de separare a fost de aproximativ 90% iar rezultatele reproductibile.

Din cercetarea literaturii asupra depunerii electrolitice a zirconiului rezultă că procedeul electrolitic se aplică la scară industrială, permite obținerea unui produs de puritate ridicată în condiții economice comparabile cu acela dat de procedeul Kroll și permite o separare relativ avansată de hafniu [9].

Partea experimentală

Într-o lucrare anterioară [5] autorii au publicat date experimentale, referitoare la depunerea electrolitică a titanului metalic. S-a indicat acolo amănunțit aparatura de electroliză și instalația de purificare a argonului. Datele din lucrarea prezentă au fost efectuate în aceeași aparatură. În fig. 1 se dă fotografia instalației de purificare a argonului, iar în fig. 2 fotografia instalației de electroliză.

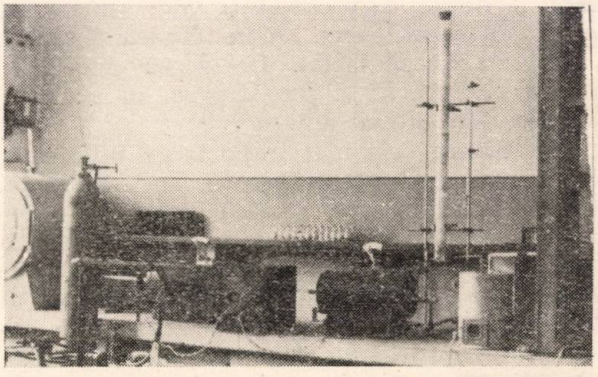


Fig. 1. Instalația de purificare a argonului.

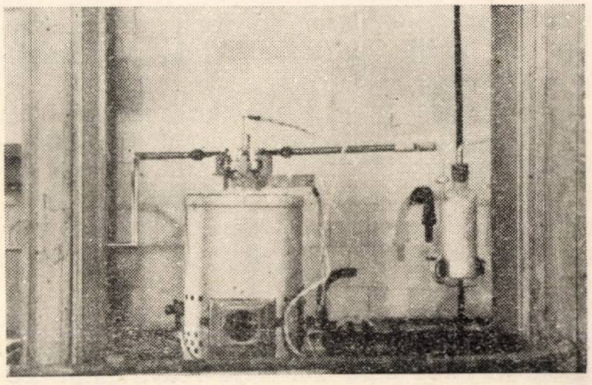


Fig. 2. Fotografia instalației de electroliză.

Dintre procedeele indicate în literatură pentru obţinerea zirconiului metalic prin electroliză s-a ales pentru experimentare procedeul bazat pe electroliza fluozirconatului de potasiu dizolvat în clorură de sodiu topită. Alegerea a fost condiţionată de avantajele pe care le prezintă acest procedeu şi anume : *1)* posibilitatea obţinerii unui produs pur, *2)* stabilitatea electrolitului, *3)* posibilitatea obţinerii fluozirconatului de potasiu anhidru din soluţii apoase şi *4)* uşoară accesibilitate a dizolvantului (NaCl) în stare pură şi anhidră.

S-a cercetat influenţa următorilor parametri : *a)* densitatea de curent, *b)* temperatura, *c)* compoziţia electrolitului, *d)* timpul de electroliză, *e)* forma catodului, *f)* natura catodului, asupra randamentelor de substanţă şi curent.

1. *Randamentul de substanţă şi randamentul de curent*

a) *Influenţa densităţii de curent.* Influenţa variaţiei densităţii de curent asupra randamentelor de substanţă şi curent este dată în tabela 1.

Tabela 1

RANDAMENTELE DE CURENT ŞI SUBSTANŢĂ ÎN FUNCŢIE DE DENSITATEA DE CURENT

Nr.	Densitatea de curent, A/dm²	Randamentul de substanţă, %	Randamentul de curent, %
1	250	52,5	27
2	360	98,7	52,2
3	450	93,8	49
4	600	86 5	45

S-au menţinut constante :

Temperatura 850°C, compoziţia electrolitului $K_2ZrF_6/NaCl = 1/2$ în greutate, catod de nichel.

Pentru explicarea influenţei densităţii de curent asupra randamentului de curent al procesului de electroliză este necesar să se ţină seamă de procesele electrochimice principale care au loc în timpul trecerii curentului. Scopul electrolizei este obţinerea metalului după reacţia :

$$Zr^{4+} + 4e \rightarrow Zr \qquad (1)$$

Întrucît zirconiul poate exista la mai multe trepte de valenţă sînt posibile şi reacţiile

$$Zr^{4+} + e \longrightarrow Zr^{3+} \qquad (2)$$

$$Zr^{4+} + e \longrightarrow Zr^{3+} + e \longrightarrow Zr^{2+} \qquad (3)$$

O reducere mai departe a ionilor de valenţă mică se poate identifica în totalitate cu una din reacţiile (1) sau (3). Dacă ionii de valenţă inferioară (III şi II) ar putea fi sustraşi influenţei oxidante a anodului sau produşilor anodici, existenţa lor n-ar influenţa randamentul final al procesului, deoarece sînt susceptibili şi ei de reducere la metal. Izolarea lor de anod şi de produşii anodici nu se poate realiza practic din cauza difuziunii şi curenţilor de convecţie care au tendinţa de uniformizare a variaţiilor compoziţiei topiturii. Folosirea diafragmelor în aceste procese, afară de complicaţiile mari tehnologice care le-ar atrage, are şi dezavantajul de a impurifica produsul după cum rezultă din datele experimentale existente în literatură.

Trebuie avut în vedere şi faptul că pe fundul celulei, funcţionînd ca anod se separă clor care în mod practic se elimină prin masa topiturii. Aceasta deosebit de clorul degajat pe pereţi, care traversează numai o fracţiune din topitură. De aici rezultă că produşii de valenţă inferioară pot fi aduşi prin difuziune şi convecţie în zona de oxidare anodică şi că, de asemenea, clorul separat poate acţiona asupra masei topite şi a materialului separat la catod. În această situaţie este posibil să se producă reacţiile inverse :

$$Zr \xrightarrow{-2e} Zr^{2+} \xrightarrow{-e} Zr^{3+} \longrightarrow Zr^{4+} \qquad (4)$$

Din punct de vedere al scopului urmărit, aceste reacţii sînt secundare şi contribuie în cea mai mare măsură la diminuarea randamentelor de curent. Densitatea de curent are în consecinţă o influenţă complexă care depinde de o serie de factori : intervalul de densităţi de curent în care se lucrează, caracteristicile dimensionale ale celulei, forma celulei şi dimensiunile catozilor.

Curenţii de convecţie au un caracter dezordonat şi de obicei nu se pot reproduce întocmai condiţiile în care ei pot avea aceeaşi influenţă. Din acest motiv nu se poate vorbi de reproductibilitatea rezultatelor decît în limite largi.

Se poate totuşi înţelege că, într-un anumit interval al densităţilor de curent, acest parametru influenţează randamentul în sensul scăderii acestora cu creşterea celei dintîi. Scăderea randamentului de curent cu creşterea densităţii curentului arătat în tabela 2 s-ar putea explica astfel : concentraţia compuşilor de zirconiu de valenţă inferioară creşte cu ridicarea intensităţii curentului. Această creştere intensifică dispersia şi convecţia în masa electrolitului, deci măreşte consumul de curent prin transportul de sarcini de la catod la anod. Trebuie, de asemenea, să se ţină seamă de degajarea clorului în timpul electrolizei. Degajarea este cu atît mai intensă şi deci clorul traversează electrolitul cu atît mai mult, cu cît densitatea de curent este mai mare. Acest factor contribuie, de asemenea, la scăderea randamentului cu creşterea intensităţii curentului electric. În tabela 1 se observă o abatere accentuată de la variaţia indicată pentru densitatea de 250 A/dm². Abaterea poate fi pusă mai degrabă pe seama comportării diferite a buretului de zirconiu la acţiunea aci-

dului clorhidric, decît pe seama schimbării caracterului variației randamentului cu densitatea de curent în acest interval. Din cauza acestei comportări la coroziune nu este recomandabil să se lucreze la densități de curent prea mici. Densitatea de curent este limitată practic de caracteristicile constructive ale celulei la o anumită capacitate și de posibilitatea modificării echilibrului termic. Este interesant să se sublinieze că o scădere a randamentului de curent cu cîteva procente nu poate constitui o justificare economică pentru folosirea densităților de curent mai mic, deoarece prețul curentului intervine în costul zirconiului cu o pondere foarte redusă. Densitățile de curent mai ridicate au avantajul că folosesc mai intensiv o aparatură relativ complicată și costisitoare, producînd în felul acesta compensarea economică a surplusului de curent.

Randamentul de substanță dă de fapt indicații asupra comportării la coroziune a buretelui obținut. Variațiile mici se datoresc probabil și pierderilor de manipulare.

b) *Influența temperaturii.* Influența temperaturii asupra randamentelor este ilustrată în tabela 2.

Tabela 2

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA RANDAMENTELOR DE SUBSTANȚĂ ȘI CURENT

Nr.	Temperatura, °C	Randamentul de substanță, %	Randamentul de curent, %
1	800	59	32
2	830	80	41
3	850	98	52
4	870	85	42
5	900	92	48

S-au menținut constante : densitatea de curent 360 A/dm^2, compoziția electrolitului K_2ZrF_6/NaCl egal 1/2, timpul de electroliză 2,5 ore, catod nichel.

Întrucît punctul de topire al amestecului de săruri cercetat este situat în jurul valorii de 790°C, temperatura de 800°C reprezintă o valoare minimă din punct de vedere practic. Cu creșterea temperaturii viscozitatea topiturii scade, iar mobilitatea ionilor crește. Pe de altă parte, curenții de convecție devin mai intenși ușurîndu-se în schimb, degajarea clorului. Preponderența unuia sau altuia dintre acești factori, într-un interval anumit, dictează în cele din urmă caracterul variației randamentului de curent în funcție de densitatea de curent. Din datele tabelei 3 rezultă că în intervalul cuprins între 800—850°C creșterea temperaturii contribuie la creșterea randamentului de curent. De aici rezultă că mărirea fluidității favorizează în general procesul de depunere, fenomen cunoscut dealtfel și în cazul soluțiilor apoase. Peste temperatura de 850°C variațiile sînt mai mici și este probabil ca alți factori, cum ar fi viteza curenților de convecție să manifeste o influență vizibilă asupra caracterului variației.

La temperaturi scăzute randamentul de substanță este mic, deoarece transferul prea redus de substanță face dificilă epuizarea electrolitului în ioni de zirconiu. O creștere de numai 30°C duce la o creștere a randamentului de substanță cu 20%. În legătură cu influența temperaturii, în afară de maximul randamentului de curent, trebuie luată în considerație volatilitatea sărurilor care poate duce la pierderi de substanță. Trebuie avut, de asemenea, în vedere că peste 850°C nu se mai obțin depozite de zirconiu cu rețea exagonală. S-a tras concluzia că temperatura de 850°C reprezintă valoarea maximă și optimă de lucru.

c) *Influența compoziției electrolitului.* Tabelele 3 și 4 ilustrează variația randamentelor în funcție de compoziția electrolitului.

Tabela 3

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI ELECTROLITULUI ASUPRA RANDAMENTELOR DE SUBSTANȚĂ ȘI CURENT

Nr.	Compoziția electrolitică K_2ZrF_6/NaCl	Randamentul de substanță, %	Randamentul de curent, %
1	1/1 respectiv 50% K_2ZrF_6	70	48,5
2	1/2 respectiv 33% K_2ZrF_6	98,7	52,2
3	1/4 respectiv 20% K_2ZrF_6	62	47

S-au menținut constante: temperatura 850°C, densitatea de curent 360 A/cm^2, catod nichel.

Tabela 4

INFLUENȚA COMPOZIȚIEI ELECTROLITULUI ASUPRA RANDAMENTELOR DE SUBSTANȚĂ ȘI CURENT

Nr.	Compoziția electrolitului K_2ZrF_6/NaCl	Randamentul de substanță, %	Randamentul de curent, %
1	1/1 respectiv 50% K_2ZrF_6	63,5	40
2	1/2 respectiv 33% K_2ZrF_6	97,5	41,5
3	1/4 respectiv 20% K_2ZrF_6	67	41

Pentru datele din tabela 4 s-au menținut constante : temperatura 860°C, densitatea de curent 500 A/dm^2, catod V2A.

Datele tabelelor 3 și 4 arată un maximum al randamentelor de curent și substanță pentru raportul K_2ZrF_6/NaCl egal cu 1/2. Se remarcă o influență accentuată a concentrației topiturii în ioni de zirconiu asupra aspectului și gradului de dispersie a pulberii metalice. Analog cu soluțiile apoase, concentrațiile mici conduc la formarea produselor mai fin dispersate, în timp ce concentrațiile mari favorizează producerea particulelor de dimensiuni

mai mari. Este posibil ca rezistența la coroziune să fie influențată puternic de această caracteristică și de aceea rezultatele experimentale arătînd caracterul influenței concentrației asupra randamentelor ar putea fi interferate de o eventuală dizolvare mai avansată a pulberilor fine. Practic este însă important să se lucreze în condițiile de randamente maxime și sub acest aspect se alege raportul K_2ZrF_6/NaCl egal cu 1/2. Această valoare a raportului optim coincide cu datele indicate în literatură.

d) *Influența timpului de electroliză.* Influența timpului de electroliză asupra randamentelor este arătată în tabela 5. S-au menținut constante: temperatura 850°C, densitatea de curent 360 A/dm^2, natura catodului nichel, compoziția electrolitului K_2ZrF_6/NaCl egal cu 1/2.

Tabela 5

INFLUENȚA TIMPULUI DE ELECTROLIZĂ ASUPRA RANDAMENTELOR

Nr.	Durata electrolizei, h	Randamentul de substanță, %	Randamentul de curent, %
1	1	42	44,5
2	1,25	48	45,5
3	2,25	98,7	52,2

Din cele arătate rezultă că procesul de depunere a zirconiului metalic din soluția de topituri este însoțit de reacții secundare avînd ca rezultat un transport de sarcini între electrozi prin intermediul ionilor de valență inferioară. Randamentul de curent nu poate să fie deci situat în jurul valorii de 100%. Timpul va avea într-un anumit interval o influență accentuată asupra randamentului de curent și mai ales asupra randamentului de substanță, fapt confirmat de datele tabelei 5. Este interesant de remarcat că în cazul folosirii timpilor scurți de electroliză chiar cînd există o cantitate mare de ioni de zirconiu în vecinătatea electrodului, randamentul de curent se menține la valori scăzute. Aceasta demonstrează încă odată rolul important al transportorilor de sarcini în consumul de curent, sarcini care sînt în concentrații ridicate atunci cînd concentrația totală în zirconiu este mare. Din acest motiv, la folosirea timpilor de electroliză mai lungi, randamentul crește în loc să scadă, deoarece scade concentrația ionilor de zirconiu de valență inferioară. Concluzia care se poate trage din datele experimentale este că timpii mai lungi de electroliză favorizează procesul și sub aspectul consumului de curent și sub aspectul recuperării unei cantități cît mai mare de metal. Se indică deci prelungirea electrolizei la 2—2,25 ore.

e) *Forma catodului.* Date experimentale pentru două forme ale catodului sînt indicate în tabela 6.

S-au menținut constante: temperatura aproximativ 850°C, densitatea de curent aproximativ 340 A/dm^2, timpul de electroliză 2,25 ore, compoziția electrolitului: K_2TiF_6/NaCl 1/2, catod de nichel.

Tabela 6

INFLUENȚA FORMEI CATODULUI

Nr.	Forma catodului	Randamentul de substanță, %	Randamentul de curent, %
1	cilindric	99,0	52
2	tronconic	98,7	52

Atît randamentele de curent, cît și cele de substanță sînt practic identice pe electrozii cilindrici și pe cei tronconici. Din acest motiv nu s-au mai cercetat alte forme ale catodului.

f) *Natura catodului.* Din cauza densităților de curent foarte ridicate, necesare pentru depunerea electrolitică a zirconiului metalic, fenomenele de polarizare și supratensiune, altele decît polarizarea de concentrație, sînt neglijabile față de aceasta. În astfel de condiții este de așteptat ca natura catodului să manifeste o influență neglijabilă față de randamentul de substanță și curent și aceasta cu atît mai mult, cu cît după un timp scurt de electroliză suprafața catodului se acoperă cu un strat de zirconiu. Datele experimentale au confirmat aceasta.

Dacă din punct de vedere al randamentelor de curent și substanță natura catodului nu influențează procesul, în schimb, manifestă o influență decisivă asupra purității produsului, care este factorul fundamental în prepararea zirconiului. Catozii de oțel și grafit au fost excluși pe baza experienței căpătate la obținerea electrolitică a titanului metalic. Comparînd conținutul de fier în zirconiul obținut pe catod de V2A cu cel din zirconiul obținut pe catod de nichel, datele analitice au arătat că în cazul folosirii V2A conținutul este cu 0,5% mai mare decît în cazul nichelului. În afară de aceste materiale s-a încercat și folosirea unor catozi de molibden. Deși rezultatele au fost favorabile nu se recomandă acest material din motive economice.

2. *Caracterizarea produsului finit*

Din punct de vedere tehnic este important ca produsul obținut să fie cît mai pur, pentru a putea fi prelucrat și utilizat în scopuri practice. Se precizează că separarea hafniului nu a intrat în obiectivele lucrării prezente.

Pentru a verifica puritatea, sub raportul conținutului în metale, zirconiul electrolitic a

fost analizat spectrografic. S-a obţinut rezultatul următor*:

Cr	$\sim 10^{-3}$	Al	$\leq 10^{-2}$
Cu	$\sim 10^{-3}$	Si	$\leq 10^{-2}$
Mn	$\sim 10^{-3}$	Fe	$> 0{,}1$
Sn	$\sim 10^{-3}$	Hf	$> 0{,}01$

Ni şi Ca nu s-au putut identifica în felul acesta, deoarece liniile lor interferează cu liniile zirconiului şi fierului.

Pentru identificarea impurităţilor de gaze şi carbon s-au efectuat analize în raze X. Întrucît nu s-au folosit catozi de grafit, în niciunul din depozitele analizate nu s-a identificat carbura de zirconiu. Liniile obţinute sînt foarte apropiate de acelea indicate în literatură pentru zirconiul de puritate 99,9% [8].

Se dau în tabela 7 liniile calculate din debyegramele efectuate pe produsul obţinut, alături de aceleaşi linii indicate în literatură pentru un zirconiu de 99,9%.

Tabela 7

LINIILE CALCULATE DIN DEBYEGRAMELE EFECTUATE PE ZIRCONIUL OBŢINUT ELECTROLITIC ŞI LINIILE INDICATE ÎN LITERATURĂ PENTRU ZIRCONIU DE 99,9%*

Nr.	Zr obţinut electrolitic	Zr foarte pur
1	2,7o3	2,78
2	2,667	2,56
3	2,494	2,44
4	1,866	1,88
5	1,602	1,61
6	1,460	1,460
7	1,364	1,360
8	1,345	1,343
9	1,082	1,082
10	1,033	1,038
11	0,999	1,003
12	0,900	0,898
13	0,878	0,877

*) Debyegramele au fost executate de fiz. A. Ciocăneţ.

a) *Conţinutul în fier.* Întrucît analiza spectrală a arătat valori mai mari de 0,1% Fe, acesta a fost dozat chimic. Analiza chimică a arătat valori în jur de 1%. S-a presupus că impurificarea cu fier provine din creuzetul de grafit şi produşii de coroziune ai mufei de oţel, deoarece sărurile folosite erau lipsite de această impuritate. Pentru a îndepărta fierul din creuzetul de grafit, acesta s-a spălat cu HCl concentrat la cald timp de 10 ore. Prin dozarea fierului conţinut în HCl s-a constatat o cantitate redusă la ordinul a 0,05 g Fe. Din acest motiv se crede că impurificarea provine din cauza mantalei de oţel în care se găsea spaţiul de electroliză. De aceea pentru instalaţia pilot se recomandă ca mufa să se construiască din nichel.

a) *Conţinutul în hafniu.* Hafniul este una dintre impurităţile importante care se găsesc în zirconiu. Prezenţa hafniului nu modifică proprietăţile zirconiului şi separarea zirconiului de hafniu este necesară numai în cazul utilizării zirconiului în scopuri nucleare. Procentul de hafniu determinat spectral a fost aproximativ de 0,01%.

Tensiunea la bornele celulei a fost în medie de 5 V, iar consumul de energie de aproximativ 13 kWh/kg.

Concluzii

1. S-a cercetat depunerea electrolitică a zirconiului metalic din sistemul de săruri topite K_2ZrF_6 — NaCl în atmosferă de argon pur.

2. S-au cercetat randamentul de curent şi randamentul de substanţă în funcţie de densitatea de curent (250—600 A/dm^2), temperatură (800—900°C), raportul K_2ZrF_6/NaCl (1/1—1/4), timpul de electroliză (1—2,25 ore), forma catodului şi natura catodului.

3. Conţinutul în hafniu al produsului final este de ordinul a 0,01%.

4. Analiza roentgenografică a arătat că zirconiul obţinut nu are parametrii dilataţi, ceea ce indică absenţa impurităţilor gazoase.

BIBLIOGRAFIE

1. Lustman B. şi Kerze F. Jr., Metallurgia ţirconia, Traducere din limba engleză, Moscova 1959.
2. Steinberg M. A., Sibert M. E. şi Wainer E., Am. Soc. for Metals, Cleveland, 1953; idem J. Electrochem. Soc., 101, 63, 1954.
3. Raynes B. C., Thelleman E. L., Steinberg M. A. şi Wainer E., J. Electrochem. Soc., 3, 137, 1955.
4. Chauvin G., Coriou H., şi Huré J., Metaux, Corrosion, Industries, 371, 10, 1957; idem, 388, 469, 1957.
5. Căluşaru A., Craiu V. şi Anghel P., Revista de Chimie, 7, 1960.
6. Meister G., Lilliendahl W. C., Problemî Sovremennoi Metallurgii, *3*, 39, 37, 1958.
7. Milner T., Kohazati Lapok, *12*, 1958 (R.P.U.).
8. Kitaigorodski A. I., „Analiza structurală", vol. *II*., Moscova, 1952.
9. * * *, Redkie metallî i splavî (Lucrările primei consfătuiri unionale asupra aliajelor metalelor rare, Moscova, 1960.

* Analizele spectografice au fost executate de fiz. M. Stergiu.

LEGI ALE SOLUBILIZĂRII ŞI ANALIZA SOLULUI

Prof. T. Saidel

Înainte de a se studia procesul de solubilizare, este de folos să se amintească rezultatele obţinute în unele încercări cu apă distilată sau cu apă distilată saturată cu bioxid de carbon.

Experienţele au fost făcute prin procedeul cunoscut al extracţiilor repetate, la folosirea căruia limpezirea amestecului de sol şi apă s-a realizat prin sedimentare lentă.

Rezultatele au fost încurajatoare, deoarece datorită lor s-a putut stabili o relaţie de trecere a substanţelor din sol în soluţie. Această relaţie a constituit baza relaţiei stabilită ulterior.

Rezultatele ce s-au obţinut la întrebuinţarea apei nu au fost satisfăcătoare şi nu au dus la ţelul urmărit, pentru că, alături de alte neajunsuri, cantităţile extrase apăreau atît de mici încît este imposibil să se urmărească mersul întreg al procesului de solubilizare la determinarea exactă a cantităţilor S conţinute în sol.

Cercetările cu folosirea apei, întreprinse în domeniul fiziologic-vegetal, vor fi desigur mereu necesare, ele rămînînd însă fără o valoare deosebită pentru rezolvarea problemei analizei chimice a solului.

Folosirea soluţiilor saline, la care solubilizarea se face cu schimb de baze

Trebuie subliniat că procedeul de lucru cel mai bun nu poate duce în acest domeniu al unor procese subtile la ţelul urmărit, dacă nu va fi aplicat cu cea mai mare grijă.

Limpezirea amestecului de sol şi soluţie salină trebuie făcută prin centrifugare, acesta fiind singurul mijloc cu care poate fi prins mersul procesului de solubilizare.

Trebuie păstrat acelaşi mod de lucru la toate extracţiile. Înaintea fiecărei extracţii trebuie să fie menţinută durata de 15 min, de agitare mecanică, la fel durata de 15 min la centrifugări. O serie de opt extracţii făcute în aceste condiţii cere 6 ore.

Determinările trebuie făcute cu cel mai adecvat procedeu analitic şi cu cea mai mare grijă, deoarece chiar abateri de 0,01 mg cad greu în cumpănă mai ales la ultimele extracţii.

Este necesar să se ţină seamă de faptul că la procedeul extracţiilor repetate, concentraţia soluţiei extractive trebuie să fie aceeaşi la toate extracţiile. Această condiţie nu poate fi îndeplinită la întrebuinţarea de soluţii extractive de concentraţie mică, dar la întrebuinţarea de soluţii decinormale variaţia mică a concentraţiei nu are importanţă.

S-a arătat că există două cazuri, care trebuie tratate în mod diferit la cercetările asupra procesului de solubilizare.

Aceste cazuri pot fi recunoscute uşor din rezultatele experimentale.

Unul din aceste cazuri se iveşte la potasiu şi este caracterizat prin valoarea constantă a raportului $K = \frac{a_{n+1}}{a_n}$. În general, raportul K creşte progresiv pînă la o valoare maximă. Constanta K este expresia raportului între cantitatea a_{n+1} determinată la extracţia $n+1$ către cantitatea a_n determinată la extracţia premergătoare.

După aceasta se poate trece la tratarea cazului care se iveşte la potasiu.

Rezultate obţinute la determinări de potasiu. Stabilirea legii fundamentale a procesului de solubilizare

Diagrama dr. Pavlovschi

Tabela 1

DETERMINĂRI DE POTASIU ÎN SOL DE PĂDURE DE LA BĂNEASA

Soluţia extractivă NH_4Cl $\frac{n}{10}$

$$R = \frac{\text{ml soluţie}}{\text{g sol}} = \frac{60}{20} = 3 \; ; \; r = \frac{\text{vol. pipetat}}{\text{vol. total}} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3}$$

Numărul extracţiei	Determinare potasiu în 40 ml, mg	Valori $K = \frac{a_{n+1}}{a_n}$	Potasiu calculat, mg
1	2,33		235
2	1,25	0,532	125
3	0,64	0,512	0,66
4	0,34	0,538	0,35
5	0,18	0,529	0,19
6	0,094	0,522	0,10

$$rx = 1 - K = 1 - 0{,}532 = 0{,}48$$

$$A_{20} = \frac{a_1}{rx} = \frac{2{,}35}{0{,}463} = 5{,}02 \text{ mg}$$

$$A_{1\,kg} = 0{,}250 \text{ kg} \; A_{ha} = 750 \text{ kg}$$

În tabela 1 sînt menţionate : felul solului, condiţiile de lucru (soluţia extractivă, raporturile R şi r). Urmează seria cantităţilor a, determinate experimental, valoarea raportului $K = \frac{a_{n+1}}{a_n}$ în seria determinărilor şi valorile calculate asupra cărora se vor da amănunte în paginile următoare.

La interpretarea rezultatelor experimentale trebuie să se ţină seamă de faptul că trecerea

în soluție a potasiului se face potrivit unei reacții în care o parte din cantitatea de potasiu A, aflată în sol, este deplasată și trece în soluție, iar în locul ei trece o cantitate echivalentă de cation din sarea soluției extractive.

Reacția este reversibilă și se săvîrșește incomplet, sfîrșindu-se cu stabilirea unui echilibru între cantitatea de potasiu intrată în soluție și cantitatea rămasă în sol. Echilibrul este determinat de acțiunile contrare ale tensiunilor de solubilizare a cationului potasiu și a cationului care deplasează (deplasator).

Cantitatea totală de potasiu a_{total} trecută la prima extracție în 60 ml soluție este o fracțiune din cantitatea A conținută în sol, ceea ce poate fi exprimată prin relația a_{total} (în 60 ml soluție)$=Ax$.

Din acest volum de 60 ml au fost pipetați 40 ml, în care s-a determinat cantitatea de potasiu, volum care nu este decît 2/3 din cantitatea a_{total} trecută în 60 ml. Aceasta se exprimă prin relația :

$$a_1 \text{ (în 40 ml)} = 2/3\ Ax.$$

Litera x are semnificația unui coeficient de repartiție, care firește este mai mic decît unu și dă posibilitatea de a se exprima cantitatea ce intră în soluție prin produsul Ax precum și cantitatea ce rămîne fixată în sol prin diferența : $A—2/3Ax$.

Pentru desemnarea raportului : $\frac{\text{Vol. pipetat}}{\text{Vol. total}}$ se va folosi litera r.

După prima extracție va fi determinată cantitatea a_2 în 40 ml, a cărei valoare se obține prin înmulțirea cantității A-rAx rămasă în sol, cu r și cu valoarea coeficientului x, ca la întîia extracție, unde s-a înmulțit cantitatea A din sol cu coeficientul x.

S-au obținut astfel două relații :

$$a_1 = rAx \quad (1) \text{ și } a_2 = r(A - rAx)x \quad (2)$$

Cu folosirea acestor relații (1) și (2) raportul $\frac{a_2}{a_1}$ ce se obține prin rezultate experimentale, poate fi exprimat prin raportul :

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{r(A - rAx)x}{rAx}$$

Așa dar, $K = \frac{a_2}{a_1} = \frac{1{,}25}{2{,}35} = 0{,}532 = \frac{r(A - rAx)x}{rAx} =$

$$= \frac{rAx - r^2Ax^2}{rAx} = 1 - rx \quad (3)$$

de unde rezultă :

$$x = \frac{1 - K}{r} \quad (4)$$

și $rx = 1 - K$.

Introducînd valoarea $K = 0{,}532$ în (4) se obține :

$x = \frac{1 - 0{,}532}{2/3} = \frac{0{,}468}{2/3} = 0{,}702$. Din relația (1) : $a_1 = rAx$ rezultă $A_{20\text{ g sol}} = \frac{a_1}{rx} = \frac{2{,}35}{1 - K} = \frac{2{,}35}{0{,}468} =$ $= 5{,}021$ mg potasiu.

În 20 g sol sînt conținute 5,00 mg potasiu, adică 0,25 g la 1 kg. Cantitatea de sol aflată pe un hectar este admisă, precum se știe, la 3.10^6 kg. Înmulțind cifra 0,25 g cu 3.10^6 se obține cantitatea de potasiu, de pildă, în solul de la Băneasa, egală cu 750 kg la hectar.

Deoarece determinările analitice sînt aproape fără erori, cantitatea de 750 kg va fi foarte apropiată de cantitatea ce există în realitate în acel sol.

Acest rezultat este primul care s-a obținut în acest capitol al chimiei solului.

★

Pentru a înfățișa mersul procesului de solubilizare, a fost stabilită o relație rezumativă, cu care s-a înlocuit șirul de relații pentru valorile a, procedîndu-se astfel :

Din raportul $K = \frac{a_n + 1}{a_n}$ constant în cazul potasiului, se obține : $a_2 = a_1K$, $a_3 = a_2K = a_1K^2$, $a_4 = a_3K = a_1K^3$ etc., ceea ce se exprimă în general prin relația $a_n = a_1K^{n-1} = rAxK^{n-1} = rAx(1 - rx)^{n-1}$, din care se vede că la potasiu coeficientul x domină tot mersul procesului de solubilizare.

Pentru controlul justeții relației stabilite se multiplică valoarea A cu rx $(=1—K) = 1—0{,}532 = 0{,}468$) și se obține $a_1 = rAx = 5{,}021 \cdot 0{,}468 = 2{,}35$ mg $= a_1$. Prin înmulțirea valorii a_1 cu K se obține valoarea $a_2 = 1{,}25$ etc., pînă la ultima valoare a în foarte bună concordanță cu rezultatele experimentale. Acest rezultat excelent confirmă justețea relației într-un grad atît de mare ce se datorește în primul rînd procedeului spectrometric (tabela 1, coloanele 1 și 3).

Relația $a_n = rAx \cdot K^{n-1} = r \cdot Ax \cdot (1 - rx)^{n-1}$ este denumită *„relația fundamentală“*, pentru că apare în cei doi termeni ai relației, ce va fi denumită *„relația generală“*. Aceasta va fi stabilită la următoarea cercetare după prezentarea „diagramei Pavlovschi“ care înfățișează grafic mersul procesului de solubilizare în cazul potasiului.

Cu privire la semnificația coeficientului x, trebuie arătat că valoarea sa ridicată indică o mare tensiune de solubilizare și o mică tărie de adeziune, pe cînd o valoare mică indică o mică tensiune de solubilizare și o mare tărie de adeziune.

Diagrama dr. Pavlovschi

Mersul procesului de solubilizare poate fi înfățișat precis prin ingenioasa diagramă a dr. Gh. Pavlovschi. Această diagramă are

între alte avantaje şi pe acela că poate da uşor şi exact cantitatea totală S a cationului conţinut în proba analizată.

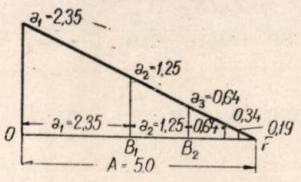


Fig. 1. Determinări de potasiu în solul de pădure de la Băneasa. Scara 1/1.

Întocmirea diagramei se face în felul următor: în sistemul de coordonate alăturat se ridică ordonata $Oa_1 = a_1$, care se rabate pe abscisă pînă în B_1. Din punctul B_1 se ridică ordonata a_2 care se rabate, de asemenea, pe abscisă pînă în B_2 etc., pînă ce toate cantităţile experimentale au fost trecute pe abscisă. Unind capetele ordonatelor, rezultă o linie al cărei caracter rectiliniar este determinat de valoarea constantă a coeficientului x. Prin prelungirea liniei pînă la abscisă, ea taie abscisa în punctul F pînă la care a fost extrasă toată cantitatea de potasiu. Precum se vede din diagramă, linia OF dă aceeaşi valoare de 5,0 mg obţinută prin calcul.

★

Cazul seriilor la care coeficientul x nu este constant. Stabilirea relaţiei generale

Pentru tratarea cazului în care x şi fireşte şi K nu au o valoare constantă au fost folosite rezultatele obţinute la determinări de hidrogen deplasabil într-o probă de podzol. În tabela 2 sînt menţionate condiţiile de

Tabela 2

DETERMINĂRI DE HIDROGEN DEPLASABIL ÎN PODZOLUL DE LA GOROVEI

Soluţia extractivă: $CH_3CONa\ \frac{n}{1}$

$$R = \frac{\text{ml soluţie}}{\text{g sol}} = \frac{60}{10} = 6;\ r = \frac{\text{Vol. pipetat}}{\text{Vol. total}} = \frac{50}{60} = \frac{5}{6}$$

Na OH n/20, ml în 50 ml	Valori $K = \frac{a_{n+1}}{a_n}$	Valori d	Valori $a_n - d_n = b$ brut	Valori b în ordine legală	Valori b legal plus d	Valori a calculate	Valori a determinate	Abateri
1	2	3	4	5	6	7	8	9
8,07		2,28	5,79	5,79	5,79 + 2,28	8,07	8,07	—
3,30	0,408	1,86	1,44	1,44	1,44 + 1,86	3,30	3,30	—
1,90	0,576	1,55	0,35	0,36	0,36 + 1,55	1,91	1,90	−0,01
1,30	0,684	1,28	0,02	0,09	0,09 + 1,28	1,37	1,30	−0,07
1,08	0,831	1,06	0,02	0,02	0,02 + 1,06	1,08	1,08	—
0,86	0,796	0,87	—	0,00	0,00 + 0,87	0,87	0,86	−0,01
0,72	0,831	0,72	—	0,00	0,00 + 0,72	0,72	0,72	—

$$D_{10\,g} = \frac{2,28}{1-0,825} = 13,03 \qquad A_{10\,g} = \frac{5,79}{1-0,2486} = 7,7$$

$$D_{10\,g} = 13,03 + A_{10\,g} = 7,70 = S_{10} = 20,7 \text{ ml NaOH} \frac{n}{20}$$

$S_{10\,g} = 20,7$ ml; $S_{1\,kg} = 2\,070$; $2\,070 \times 0,00005 = 0,1035$ g hidrogen deplasabil

$$S_{Na} = 0,1035 \times 3 \cdot 10^6 = 103\,500 \text{ g} = 103,5 \text{ kg la ha}$$

Din discrepanţa de 0.07 ml între valoarea a_4 determinată şi cea calculată reiese că la determinarea cantităţii a_4 s-a făcut o eroare de 0,07 ml. La înlocuirea valorii $a_4 = 1,30$ cu valoarea 1,37 şi refăcînd calculele cu $a_4 = 1,37$, seria valorilor extracţiei a patra duce la valoarea calculată 1,37 precum urmează:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,37	$K_3 = 0,72$ $K_4 = 0,79$	1,28	0,09	0,09	0,09 + 1,28	1,37	1,37	0,0

Reiese că greşeala a fost descoperită şi determinată cu aplicarea legii exprimate prin relaţia generală.

lucru, rezultatele determinărilor de hidrogen, precum şi seria valorilor K din care se vede că aceste valori cresc pînă la o valoare limită, care este constantă la ultimele trei valori K, ale căror abateri sînt datorite erorilor experimentale şi sînt atît de mici încît nu pun în discuţie constanţa valorii limite.

Totodată este dată diagrama Pavlovschi din care se vede că linia care uneşte capetele ordonatelor a nu este o linie dreaptă, cum a fost cazul la valoarea constantă a raportului K în diagrama pentru potasiu, ci o linie, în care apar patru segmente (*I*, *II*, *III* şi *IV*).

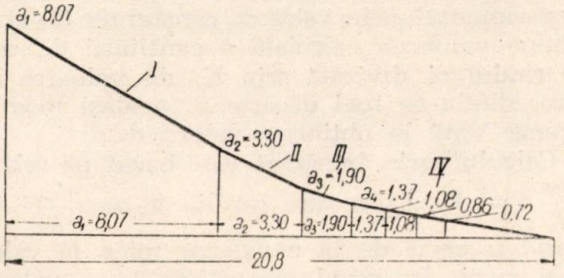


Fig. 2. Determinări de hidrogen deplasabil în podzolul de la Gorovei. Scara 1/2.

Frîngerile acestei linii dau indicaţii interesante, indiciul cel mai important fiind faptul că ele nu mai apar în segmentul final *IV*, care are un mers rectiliniar, aşa cum s-a văzut la diagrama pentru potasiu. Aceasta înseamnă că mersul înfăţişat de segmentul *IV* este dominat de legea exprimată prin relaţia fundamentală. Această constatare va fi hotărîtoare pentru atingerea unui ţel la care trebuie să se ajungă în cercetările chimice asupra solului.

Cu privire la indicaţiile date de diagramă asupra discontinuităţii liniei valorilor a sînt de făcut următoarele consideraţii:

Primele segmente au o „cădere" către abscisă, mult mai accentuată decît a segmentului *IV*. Aceste deosebiri de cădere sînt determinate de valorile x mult mai mari la primele extracţii şi de valorile mult mai mici la sfîrşitul acestora.

Aceasta reiese din valoarea mică a raportului $K_a \left(\frac{a_2}{a_1}\right)$ la primele extracţii şi din valoarea sa mare la ultimele trei extracţii.

Constatarea duce la concluzia că trecerea în soluție a hidrogenului deplasabil se produce ca și cum o parte ar proveni de la un cuantum denumit A, a cărui tensiune de solubilizare ar fi mare, pe cînd cealaltă parte ar proveni de la un cuantum denumit D, a cărui tensiune de solubilizare ar fi mică, corespunzătoare unei puternice adeziuni de sol.

Din cauza tensiunii sale de solubilizare mai mare, cantitatea A dispare mai repede din sistemul de reacție, astfel că ceea ce apare la ultimele trei extracții sînt cantități ce provin de la D și sînt libere de cantități ce erau conținute în cuantumul A.

Hotărîtor este mersul rectiliniar al ultimelor cantități a, un mers indicînd o relație în care coeficientul x este constant, adică relația fundamentală. Întreaga serie de cantități d poate fi calculată, plecînd de la valoarea cea mai mică (d_7) pînă la valoarea d_1 care trece în soluție la extracția întîia, simultan cu cantitatea, $a_1 - d_1 = b_1$ ce provine de la A. La executarea acestor calcule se divide valoarea ultimei cantități d (d_7), determinată experimental prin valoarea constantei K_D și se obține valoarea calculată a cantității d_6, care la rîndul ei divizată prin K_D dă valoarea d_5. Procedîndu-se mai departe în același mod se ajunge pînă la obținerea valorii d_1.

Calculul prin împărțire este bazat pe relația $\frac{d_{n+1}}{d_n} = K_D$, din care rezultă $d_n = \frac{d_{n+1}}{K_D}$ în cazul trecerii de la o valoare mică la valori mai mari. În cazul trecerii de la o valoare mare la valori mai mici, din aceeași relație $\frac{d_{n+1}}{d_n} = K_D$, rezultă $d_{n+1} = d_n \cdot K_D$, obținut prin înmulțire.

Valoarea K_D trebuie să fie cuprinsă în intervalul ultimelor trei valori K_D (0,831; 0,796; 0,831) a căror medie este 0,819. Cea mai bună concordanță cu rezultatele unor calcule ce vor mai urma, se obține prin valoarea $K_D = 0{,}825$, cuprinsă și ea în intervalul menționat și foarte apropiată de valoarea mijlocie 0,819. Valorile d sînt trecute în coloana 3 a tabelei 2.

Prin scăderea valorilor d din valorile a corespunzătoare ($a_1 - d_1$, $a_2 - d_2$ etc.) se obține seria cantităților $a_n - d_n = b_n$ în concordanță mulțumitoare cu seria valorilor b rînduite în serie „legală" potrivit legii exprimată prin relația fundamentală. Seria de valori b se obține prin înmulțiri succesive (cu valoarea $K_A = 0{,}2486$) care pornesc de la b_1 și continuă în modul cunoscut din expunerile premergătoare.

Prin adunarea valorilor b rînduite în serie legală cu valorile corespunzătoare d se obțin valorile cantităților calculate, $a_n = b_n + d_n$ care sînt în concordanță cu valorile experimentale.

Mersul ambelor serii (al valorilor d și b) este dominat de legea relației fundamentale deoarece $d_n = d_1 K_D^{n-1}$ și $b_n = b_1 K_A^{n-1}$. Deci, dacă $d_1 = rDx_D$, $b_1 = rAx_A$ se ajunge la relația:

$$a_n = rAx_A \cdot K_A^{n-1} + rDx_D \cdot K_D^{n-1}.$$

Valorile rx_A și rx_D se obțin din $1 - K_A = rx_A$ și $1 - K_D = rx_D$.

Se obține prin urmare A din $\frac{b_1}{rx_A}$ și D din $\frac{d_1}{rx_D}$.

Cu valorile $b_1 = 5{,}79$; $K_A = 0{,}2486$ și $1 - K_A = 0{,}7514$ se obține $A = 7{,}71$ ml NaOH $\frac{n}{20}$ pentru 10 g sol, iar cu $d_1 = 2{,}28$; $K_D = 0{,}825$ și $1 - K_D = 0{,}175$ se obține $D = \frac{2{,}28}{0{,}175} = 13{,}03$ ml NaOH $\frac{n}{20}$ pentru 10 g de sol.

Conținutul total S de hidrogen deplasabil exprimat în ml de NaOH $\frac{n}{20}$ necesari pentru neutralizarea cantităților A și D în 10 g de sol rezultă din $S = A + D = 7{,}71 + 13{,}03 = 20{,}74$ ml NaOH $\frac{n}{20}$ în concordanță cu rezultatul determinării grafice cu diagrama Pavlovschi.

Cantitatea de hidrogen deplasabil, exprimat în grame pentru un kg de sol $= 20{,}7.5.10^{-5}.10^2 = 0{,}1035$ g. Socotit la hectar prin înmulțirea cantității 0,1035 g cu 3.10^6 conținutul este egal cu 312 kg.

*

Relația stabilită mai sus este expresia legii procesului de solubilizare și va fi denumită relația generală.

Ea este aplicabilă în cazul cînd coeficientul x are o valoare inconstantă în seria rezultatelor experimentale, pe cînd relația fundamentală se aplică la cazul în care coeficientul x este constant.

Justețea relației a fost confirmată printr-un număr mare de determinări fără să se fi ivit vreo neconcordanță.

Relația oferă avantajul de a înfățișa întregul decurs al procesului de solubilizare și dă prin aceasta posibilitatea controlului fiecărei valori a prin aflarea mărimii erorilor inevitabile și eventual a erorilor evitabile.

O dovadă a acestei afirmații reiese din interpretarea rezultatelor arătate în tabela 2. Concordanța între valorile calculate și cele experimentale este foarte bună la șase din șapte valori. Numai la valoarea a_4 apare o abatere de 0,07 mg (valoarea calculată 1,37 minus valoarea experimentală 1,30).

Această diferență este de șapte ori mai mare decît valoarea de 0,01 mg a erorilor inevitabile și indică o eroare evitabilă făcută la determinarea cantității a_4.

Înlocuind valoarea $a_4 = 1{,}30$ cu valoarea 1,37 şi repetînd calculele, apar cu aceleaşi mici abateri toate valorile a calculate, inclusiv valoarea 1,37, după cum se arată în tabela 1.

În acest chip a fost constatată şi mărimea erorii evitabile, de unde se vede că numai relaţii care înfăţişează întregul decurs al procesului de solubilizare pot conduce la asemenea rezultate.

Relaţia exprimă ceea ce se petrece în procesul natural şi ceea ce înfăţişează diagrama Pavlovschi, întregită de autorul acestei comunicări prin introducerea valorilor d şi b.

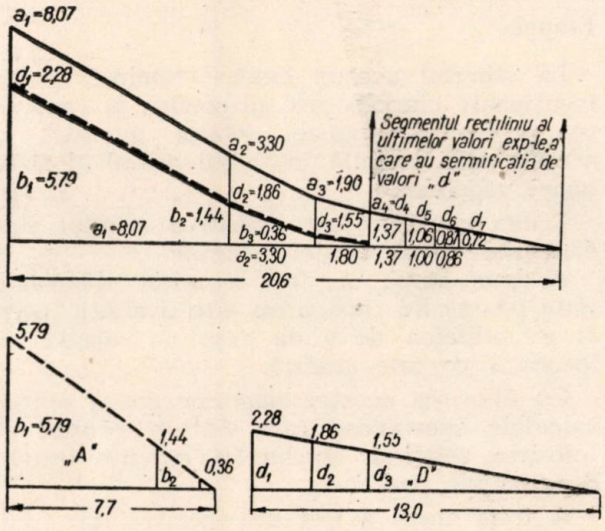


Fig. 3. Diagrama „Pavlovschi" întregită de autor şi două diagrame deduse din fig. 3.

Din fig. 3, se poate uşor recunoaşte că apariţia liniei frînte a valorilor experimentale a este determinată de dispariţia progresivă a componentului A mai uşor deplasabil din sistemul de reacţie şi prin progresiva precumpănire a componentului D mai greu deplasabil fig. 3 (trei diagrame).

O succintă menţionare a aplicaţiilor relaţiilor fundamentală şi generală

Aplicaţia acestor relaţii se poate face :

1. La determinări juste de potasiu, calciu, magneziu şi de hidrogen deplasabil. Obţinerea aceloraşi cantităţi de potasiu, atît cu procedeul extracţiilor repetate cît şi la folosirea plantei ca dispozitiv de extracţie (la procedeul Neubauer) a fost posibilă după ce s-a putut stabili că puterea extractivă a soluţiilor deplasatoare de concentraţie deci normală este egală cu puterea extractivă a plantelor. Determinările de potasiu în sol menţionate aici au indicat cantităţi ce sînt egale cu acelea extrase de plante din sol.

2. La determinarea anionilor sărurilor uşor solubile (NO_3, SO_4^{2}) în extracţiile făcute cu apă, la care nu este nevoie decît de o singură extracţie, deoarece în acest caz valoarea coeficientului x este egală cu unu :

$$\left(x=1,\ a_1=rA,\ A=\frac{a_1}{r}\right).$$

3. La determinarea sărurilor uşor so'ubile în soluri sărate, unde trebuie să se ţină seamă că odată cu sărurile solubile (Na_2SO_4, NaCl) trec în soluţie cantităţi constante ce provin de la corpi de sediment şi cantităţi ce provin din sol prin schimb de cationi (de baze) cu sulfatul de calciu.

4. La urmărirea procesului de fixare al anionului PO_4 în sol.

5. La determinarea capacităţii de schimb (S_B) cu procedeul elaborat de Gh. Pavlovschi şi R. Mavrodineanu, la care se înlocuiesc toate bazele cu cantităţi cunoscute de amoniu şi se calculează S_B cu folosirea diagramei Pavlovschi.

6. La determinarea anionului PO_4 pentru care s-au făcut ample cercetări, care au arătat că trecerea în solutie a acestui component se face potrivit relaţiei generale, ceea ce permite determinarea cantităţii sale aflate în sol. S-au născut însă îndoieli asupra realei eficiente a cantităţii determinate, întrucît eficienţa nu poate fi exprimată numai prin cantitate deoarece poate să fie influenţată de alţi componenţi din sol. Asemenea influenţe se ivesc probabil la toţi factorii de vegetaţie substanţiali din sol, dar au fost bănuite numai la anionul PO_4. Problema va trebui să fie rezolvată de viitorii cercetători din domeniul fiziologiei vegetale.

7. La determinarea necesarului de var, pentru ridicarea valorii pH a solurilor acide la 7, folosind relaţia $pH = \log K + \frac{S_B}{S_H}$, în care $\log K$ a fost stabilit de Pavlovschi egal cu 6.

Acest procedeu duce la un rezultat exact numai cu determinări de S_B şi S_H foarte exacte.

8. La restabilirea adevărului ştiinţific împotriva creării noţiunilor fără rost : aciditate hidrolitică şi aciditate de schimb folosite de Kappen.

9. La deplina lămurire asupra naturii şi valorii relatiilor propuse sau folosite pentru aflarea cantităţii S cu procedeul extractiilor repetate sînt de făcut următoarele observaţii :

a) Relaţia Daikuhara este aparent aplicabilă într-un singur caz, avînd totuşi neajunsuri. Ea poate fi înlocuită cu relaţia fundamentală, care are şi avantajul de a permite controlul determinărilor.

b) Relaţia logaritmică este o formă deosebită a relaţiei fundamentale, de la care prin simple transformări algebrice se ajunge la relaţia logaritmică, cu rezultatul interesant că coeficientul de eficienţă din legea lui Mitscherlich apare egal cu logaritmul constantei $K = \frac{a_{n+1}}{a_n}$ al relaţiei fundamentale corespunzătoare, fapt care duce la infirmarea constantei coeficientului de eficienţă. Această concluzie a fost confirmată prin clasicele cercetări ale lui G. Ionescu Siseşti.

c) Relaţia Wrangell $S = \frac{a_1^2}{a_1 - a_2}$ poate fi dedusă din relaţia fundamentală şi de aceea nu poate să fie aplicată la serii cu valoare inconstantă a raportului K, unde aplicarea ei duce la greşeli mari.

Şi la această relaţie trebuie să se renunţe pentru că nu conţine nimic asupra mersului procesului de solubilizare.

d) Relaţia Freundlich nici n-ar trebui să fie menţionată deoarece introducerea ei în chimia solului a fost o mare greşeală.

Această relaţie propusă pentru interpretarea rezultatelor obţinute în domeniul adsorbţiei apolare nu este valabilă nici acolo în toate cazurile. Ea nu conţine nici un coeficient cu semnificaţie fizică concretă, nu spune nimic despre mersul procesului de solubilizare şi nu poate fi aplicată la procedeul extracţiilor repetate, care permite urmărirea mersului acelui proces în fiecare fază.

Este uşor de arătat că relaţia Freundlich ar duce virtual la obţinerea relaţiei fundamentale. Cunoaşterea acestei legături explică faptul că relaţia Freundlich duce în unele cazuri la rezultate greşite, deoarece nu poate fi valabilă decît acolo unde este valabilă relaţia fundamentală, adică la elemente ce duc la serii cu valori constante ale coeficientului x (în sensul relaţiei fundamentale).

Se impune deci întrebarea dacă faţă de inutilitatea ei n-ar fi just să se renunţe la relaţia Freundlich în chimia solului.

Asupra acestei chestiuni se atrage atenţia chimiştilor de sol, precum şi a autorilor de cărţi, deoarece toate conţin preocupări fără sens cu privire la această relaţie.

Etapele

La sfîrşitul acestei lucrări rămîne să fie menţionate etapele care au condus la rezolvarea problemei analizei solului într-atît cît aceasta este posibilă în stadiul actual al fiziologiei vegetale.

Prima etapă a fost stabilirea relaţiei fundamentale şi a relaţiei generale.

A doua etapă a fost apariţia d'agramei Pavlovschi care între alte avantaje oferă şi posibilitatea de a da exact şi repede valoarea S pe cale grafică.

Cu folosirea acestei diagrame pot fi evitate calculele anevoioase care sînt o piedică la folosirea relaţiilor în lucrări curente impuse de cerinţele practice.

A treia etapă a fost descoperirea reproductibilităţii determinărilor de potasiu în sol după Neubauer, prin procedeul extracţiilor repetate cu întrebuinţarea unei soluţii extractive de concentraţie decinormală.

POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ ŞI POLIMERII IZOTACTICI AI MONOMERILOR VINILICI CU SUBSTITUIENŢI HETEROCICLI

Nota II. POLIMERIZAREA VINILCARBAZOLULUI

O. F. Solomon, M. Dimonie şi C. Ambruş

Laboratorul de Chimie Macromoleculară al Institutului Politehnic Bucureşti

Atît din punct de vedere teoretic cît şi practic studiul polimerizării stereospecifice al monomerilor vinilici ca şi cel al monomerilor dienici prezintă un interes deosebit.

În literatură sînt prezentate datele obţinute de G. Natta şi colaboratorii cu referire la cercetarea influenţei structurii monomerilor vinilici aromatici asupra reactivităţii acestora în procesul de polimerizare stereospecifică [1].

Aceşti autori au mai studiat influenţa efectului steric ca şi cel al polarităţii substituienţilor din nucleul aromatic asupra capacităţii de polimerizare stereospecifică.

În general s-au făcut cercetări cu monomeri vinilici aromatici mono- şi policiclici ca şi cu stireni substituiţi în nucleu.

Pînă în prezent nu se cunosc cercetări sau date care să fi analizat influenţa structurii monomerilor vinilici cu heterocicli asupra reactivităţii acestora în procesul de polimerizare stereospecifică.

De asemenea, nu se cunosc cercetări care să lămurească influenţa volumului substituienţilor de natură heterociclică asupra capacităţii de polimerizare stereospecifică şi în special asupra cristalinităţii polimerilor obţinuţi.

Studiul influenței structurii monomerilor cu substituienți heterocicli poate aduce contribuții la lămurirea mecanismului de polimerizare stereospecifică.

În nota de față prezentăm rezultatele cercetării noastre în legătură cu capacitatea de polimerizare izotactică a monomerului vinilic cu substituient heterociclic : vinilcarbazolul. În cazul polimerizării izotactice a vinilcarbazolului, volumul mare al acestui monomer joacă desigur un rol deosebit, fapt care se reflectă atît asupra cineticii de reacție cît mai ales asupra mecanismului. Din acest punct de vedere interesantă este comportarea vinilcarbazolului în polimerizarea stereospecifică, atît în cazul folosirii sistemului catalitic butil-litiu — tetraclorură de titan sau triclorură de titan care a mai fost folosită de noi și în alte lucrări [2, 3] cît și în cazul folosirii sistemului catalitic clorură de dietilaluminiu și tetraclorură de titan folosind drept mediu de reacție solvenți polari ca de exemplu, esteri vinilici. Rezultatele obținute în cazul folosirii clorurii de dietilaluminiu și a tetraclorurii de titan la polimerizarea vinilcarbazolului în solvenți polari constituie obiectul unei note separate [4].

Partea experimentală

Materiile prime

Monomerul vinilic, vinilcarbazolul, a fost obținut prin metoda vinilării directe sub presiune [5]. Purificarea monomerului s-a făcut prin recristalizări fracționate din metanol absolut. Puritatea monomerului a fost verificată prin punctul de topire, dozarea dublei legături și analiza cantitativă de azot :

punct de topire 64,0°C ;

azot calculat 7,25% ; găsit 7,24%.

Conținut în vinilcarbazol prin dozarea dublei legături 99,99%.

Dizolvanții : eter de petrol și ligroină au fost refluxați timp de 10 ore pe sodiu metalic, în atmosferă de inert.

Înaintea fiecărei polimerizări dizolvanții au fost verificați pentru absența umidității.

Catalizatorii. Catalizatorii au fost obținuți prin punerea în contact sub agitare a butil-litiului cu tetraclorura de titan în mediu de ligroină și atmosferă de inert.

Butil-litiul a fost obținut după metode recomandate de literatură [6]. Analiza pentru determinarea conținutului de butil-litiu a fost făcută după metode recomandate de literatură [7, 8].

Tetraclorura de titan a fost de proveniență Merck. Metoda folosită pentru determinarea conținutului de tetraclorură de titan a fost cea indicată de literatură [9].

Instalația. Aparatura necesară obținerii catalizatorilor folosiți în experiențele de polimerizare este reprezentată în fig. 1.

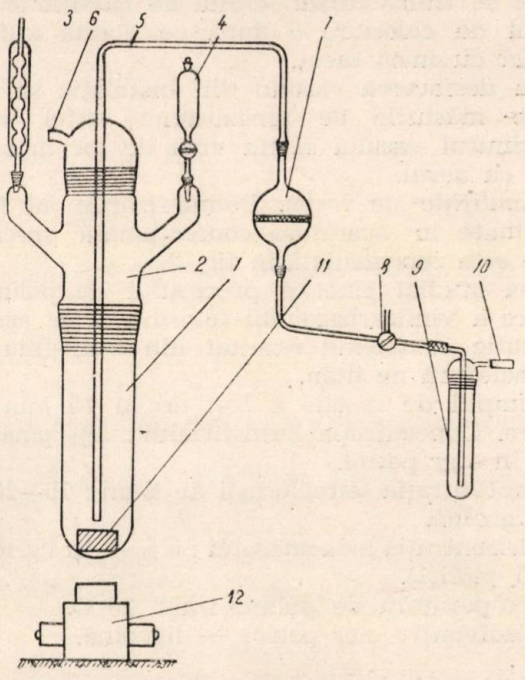


Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea catalizatorilor folosiți în experiențele de polimerizare.

Descrierea instalației de preparare a catalizatorului

Instalația de preparare a catalizatorului este formată din vasul cilindric *1*, din piesa cu 3 gîturi *2* care se îmbină cu vasul *1*, cu refrigerentul *3*, pîlnia de picurare a clorurii de butil *4*, sifonul *5* și tubul de sticlă pentru introducerea inertului *6*. Filtrul de sticlă *7* servește pentru filtrarea soluției de catalizatori, iar robinetul cu 3 căi *8* servește la spălarea cu inert a vasului de colectare *9* a soluției de catalizator. Tubul de sticlă *10* prevăzut pe generatoare cu o gaură servește pentru menținerea atmosferei de inert în vasul de colectare *9*.

Agitarea este făcută cu ajutorul agitatorului electromagnetic *11* acționat de electromotorul *12*.

Modul de lucru. Se cîntărește litiu metalic și se taie sub solvent (eter de petrol) în bucățele mici.

După introducerea litiului în vasul cilindric se dă drumul la inert să circule prin toată instalația.

Se încălzește solventul pînă la un reflux slab apoi se introduce prin picurare cu ajutorul pîlniei de picurare clorura de butil. Reacția are loc sub agitare 10 ore.

După terminarea reacţiei, se lasă ca amestecul să decanteze.

După decantare se obturează capătul liber al refrigerentului şi cu ajutorul presiunii de inert se transvazează soluţia de catalizator în vasul de colectare *9* după ce acesta a fost spălat cu inert uscat.

La desfacerea vasului din instalaţie se iau toate măsurile de precauţiune astfel încît conţinutul vasului să nu vină de loc în contact cu aerul.

Condiţiile de lucru. Polimerizările au fost efectuate în aparatura confecţionată special, care este reprezentată în fig. 2.

S-a studiat cinetica procesului de polimerizare a vinilcarbazolului folosind drept agent catalitic complexul rezultat din butil-litiu şi tetraclorură de titan.

Timpul de reacţie a fost de la 15 min la 4 ore. Concentraţia butil-litiului : 2% pînă la 5% în eter petrol.

Concentraţia tetraclorurii de titan : 15—20% în ligroină.

Concentraţia monomerului : 3% — în ligroină (0,15 moli/1).

Temperatura de polimerizare 30°C.

Dizolvanţi : eter petrol — ligroină.

Descrierea instalaţiei de polimerizare

În laborator polimerizările au fost efectuate în vase cu 3 gîturi *1* prevăzute cu agitator K.P.G. *2*, refrigerent cu bule *3*. Toate îmbinările sînt făcute în şlif. Admisia gazului inert în aparatură a fost făcută cu ajutorul piesei *4* în care intră termometrul şi vasul de alimentare cu monomer *5*. Dispozitivul de dozare al catalizatorilor este alcătuit din : vasele de depozitare ale catalizatorului *6* şi *7*, biuretele de dozare *8* şi *9* şi din piesa de distribuire a catalizatorilor *10*. În piesa de distribuire se îmbină refrigerentul *3* şi biuretele *8* şi *9*. Distribuirea catalizatorului se face cu ajutorul robinetului cu două căi *11*. Biureta cu solvent *12*, care poate fi pusă în legătură succesivă cu biuretele *8* şi *9* prin intermediul robinetului cu două căi *13*, serveşte la spălarea urmelor de soluţie de catalizator de pe vîrfurile biuretelor *8* şi *9* şi a piesei de distribuţie *10*.

Atmosfera de inert în biuretele *8* şi *9* era realizată prin circulaţia inertului care a fost adus cu ajutorul tuburilor de sticlă *14* şi care au pe generatoare o mică deschidere pentru a nu crea presiunea în biurete.

Tuburile de sticlă *15* şi *16* servesc la egalizarea presiunii din biurete.

Modul de lucru. În balonul cu 3 gîturi *1* se introduce cu ajutorul inertului jumătate din cantitatea de solvent necesară procesului după care se introduce prin toată aparatura gaz inert, uscat.

Cu ajutorul presiunii de inert se transvazează soluţiile de catalizator în biuretele de dozare *2* şi *9*.

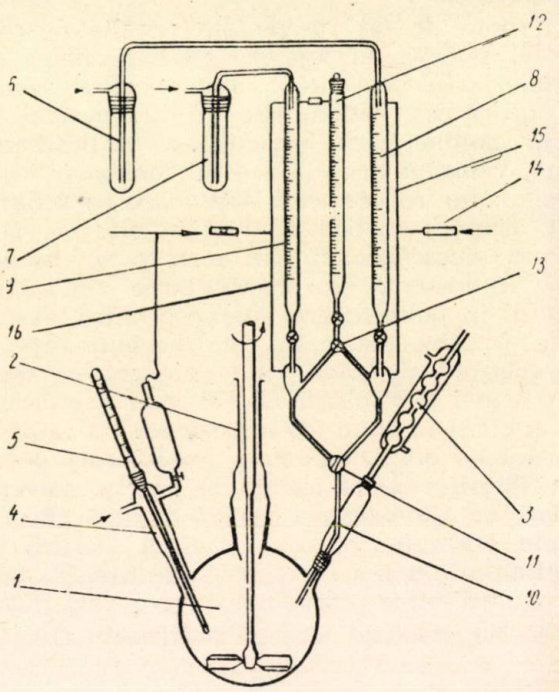


Fig. 2. Schema instalaţiei pentru efectuarea polimerizărilor.

Se deschide robinetul *11* în aşa fel încît se pune în legătură balonul cu biureta *8* cu soluţia de butil-litiu. Se deschide robinetul biuretei *8* şi se dozează soluţia de butil-litiu. Se deschide apoi robinetul cu două căi *13* în aşa fel încît se pune în legătură biureta *12* cu biureta *8* şi se dozează 5 ml solvent pentru spălarea resturilor de soluţie de butil-litiu. Se deschide apoi robinetul *11* în aşa fel încît se pune în legătură balonul cu biureta *9* cu soluţie de tetraclorură de titan. Se deschide robinetul biuretei *9* şi se dozează soluţia de tetraclorură de titan. Se deschide apoi robinetul cu două căi *13* şi se pune în legătură cu biureta *12* cu biureta *9* şi se dozează 5 ml solvent pentru a spăla resturile soluţiei de tetraclorură de titan. Se închide robinetul *11* şi robinetul *13*.

Amestecul catalitic se lasă să stea sub agitare un timp determinat, după care se introduce sub agitare, tot cu inert, soluţia de monomer, cu ajutorul unei pîlnii de picurare cu şlif aşezate într-un dispozitiv comun cu termometrul *5*. În tot acest timp prin instalaţie circulă un curent de gaz inert.

Reacţia de polimerizare se lasă să decurgă un timp determinat cerut de experienţa respectivă, apoi se întrerupe, adăugînd metanol sub agitare în vasul de reacţie.

Conţinutul vasului se transvazează cantitativ într-un pahar Berzelius apoi se filtrează.

Precipitatul se spală cu metanol la cald pentru dizolvarea vinilcarbazolului nereacţionat.

Pentru determinarea conversiei s-a folosit o metodă care permite dozarea dublei legături a vinilcarbazolului nereacţionat. Dozarea dublei legături s-a făcut după modul recomandat de R. V. Martin. Principiul metodei constă în tratarea cu acetat de mercur şi metanol a vinilcarbazolului aflat în soluţia obţinută ca filtrant de la separarea polimerului rezultat în procesul de polimerizare. Acidul acetic eliberat în această reacţie se titrează cu soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 *n*. Această metodă s-a dovedit exactă şi reproductibilă pentru cazul cînd se lucrează cu reactivi puri.

Fracţionarea polimerului brut

Metodele de fracţionare indicate de G. Natta [10] au fost adaptate de autori pentru cazul polivinilcarbazolului izotactic brut.

Fracţionarea polivinilcarbazolului nepurificat s-a efectuat prin extracţie la temperatura de fierbere a solventului.

În extractor s-au introdus patroane de sticlă sinterizată în care s-a cîntărit în prealabil o cantitate de polimer uscat. Procesul de extracţie s-a întrerupt atunci cînd proba luată din solvent nu a mai dat peliculă după evaporare. Fiecare extracţie a durat în medie 20—25 ore.

Fiecare fracţie a fost supusă uscării pînă la greutatea constantă.

Drept solvent s-a folosit în cazul nostru tetraclorură de carbon, ştiut fiind că polivinilcarbazolul atactic este perfect solubil la rece în acest dizolvant.

În acest mod s-a obţinut un număr de trei fracţiuni :

O fracţiune de polivinilcarbazol atactic solubilă în tetraclorură de carbon la rece cu un punct de topire de 200°C.

O a doua fracţiune de polivinilcarbazol solubilă în tetraclorură de carbon la 60°C şi cu un punct de topire de 295°C.

O a treia fracţiune de polivinilcarbazol insolubilă în tetraclorură de carbon la fierbere şi care prezenta un punct de topire de 325°C.

Rezultatele extracţiei s-au verificat prin variaţia greutăţii cantităţii de polimer supus extracţiei. În acest caz s-a găsit o corespondenţă bună între rezultatele obţinute pentru suma fracţiunilor obţinute şi pierderile în greutate ale polimerului.

Determinarea proprietăţilor fizice ale diferitelor fracţiuni de polivinilcarbazol

Temperatura de topire

Temperatura de topire s-a determinat cu microscopul de polarizare, marca „Poladun IV Rathenow" cu dispozitiv de încălzire al lamelei de cercetare. Probele de cercetat au fost pregătite astfel : între două lamele de sticlă s-au introdus cîteva granule de polimer dintr-o fracţiune anumită iar deasupra lor s-a aşezat o greutate. Datorită presiunii permanente acesta se transformă într-o peliculă fină care a fost lăsată să se răcească cu o viteză de 10°C pe minut.

În modul acesta s-au putut crea condiţiile de apariţie a structurii sferolitice care au ajutat ulterior la determinarea punctului de topire optic.

Temperatura de topire a fost luată atunci cînd polimerul, încălzit cu o viteză de circa 0,5—1°C pe min, nu a mai prezentat structură sferolitică. Structura sferolitică a polivinilcarbazolului izotactic a fost pusă în evidenţă de autori într-o altă lucrare şi constituie o notă separată [11].

Determinarea structurii cristaline s-a făcut cu ajutorul aparatului de raze X pus la dispoziţie de ICECHIM.* Spectrele de raze X au fost făcute atît pe polimerul fracţionat cît şi pe cel nefracţionat. Spectrele au arătat o structură cristalină netă pentru fiecare probă în parte fără ca probele să fi suferit vreun tratament prealabil de orientare.

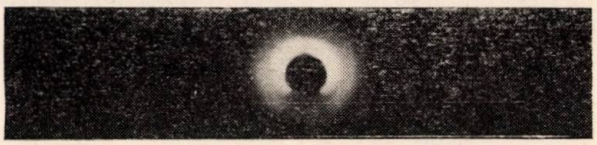


Fig. 3. Spectru de raze X.

Unele aspecte ale datelor de cercetare

Conversia. Rezultatele obţinute pentru determinarea conversiei în funcţie de timpul de polimerizare atunci cînd s-au folosit diferite rapoarte litiu-titan sînt prezentate în fig. 4.

În fig. 4 sînt reprezentate curbele obţinute pentru rapoarte litiu/titan 6 : 3 ; 1,5 : 0,75.

Analiza curbelor din fig. 4 arată că pentru rapoartele 6, 3, 1,5 conversia creşte repede în intervalul de timp de la 0 la 30 min, după care nu se mai remarcă decît un efect slab al prelungirii timpului asupra creşterii conversiei. Tot din fig. 4 rezultă că pentru raportul litiu/titan subunitar (0,75) — curba *1* — creşterea conversiei în funcţie de timp este foarte rapidă. Această creştere se opreşte la 70%, după care nu se mai remarcă nici un efect al prelungirii timpului de reacţie asupra conversiei.

Spre deosebire însă de rapoartele suprauunitare, unde conversia atinsă este de 90%,

* Prezentăm mulţumirile noastre conducerii ICECHIM pentru ajutorul acordat în realizarea spectrelor de raze X.

în cazul raportului subunitar conversia este mai mică.

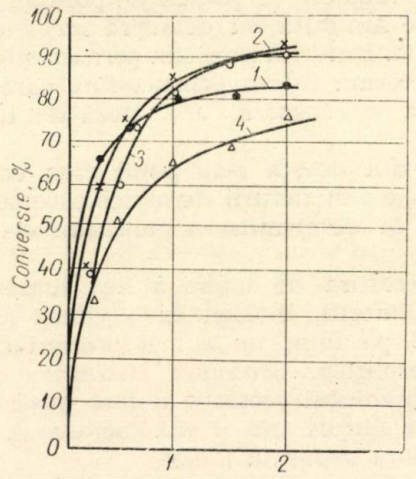


Fig. 4. Conversia în funcţie de timp :

Solvent – ligroina.
Manomer – vinil carbazol 0,155 mol/l.
$TiCl_4$/monomer = 0,098 molar.
Temperatura 30°C.
Curba 1 – Li/Ti = 0,75 ;
Curba 2 – Li/Ti = 1,5 ;
Curba 3 – Li/Ti = 3 ;
Curba 4 – Li/Ti = 6.

Viteza de reacţie. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de timp este redată în fig. 5.

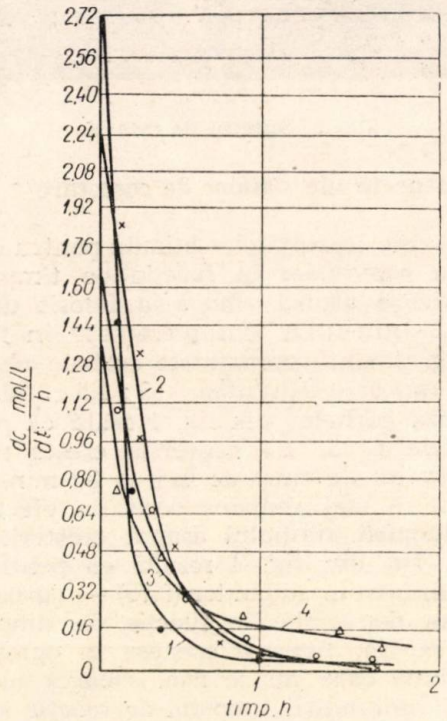


Fig. 5. Viteza de reacţie în funcţie de timp :

Solvent – ligroină.
Monomer – vinilcarbazol 0,155 mol/l.
$TiCl_4$/monomer = 0,098 molar.
Temperatura 30°C.
Curba 1 – Li/Ti = 0,75 ;
Curba 2 – Li/Ti = 1,5.
Curba 3 – Li/Ti = 3 ;
Curba 4 – Li/Ti = 6.

Curbele din fig. 5 au fost obţinute prin diferenţierea grafică a curbelor de conversie prezentate în fig. 4. După cum se poate vedea din fig. 5 vitezele de reacţie deşi au aceeaşi alură pentru toate rapoartele, ele se deosebesc atît prin pantele cît şi prin vitezele iniţiale care sînt specificate fiecărui raport litiu/titan în parte.

Astfel vitezele de reacţie, indiferent de raport, sînt foarte mari la începutul polimerizării şi scad repede la valori mici unde rămîn practic constante.

După cum se poate vedea din curba *1*, care reprezintă raportul litiu/titan = 0,75, viteza scade la zero într-un timp scurt fapt care nu se constată la celelalte curbe respectiv la celelalte rapoarte.

Din acest punct de vedere, interesantă este curba *4* care reprezintă raportul litiu/titan = 6 şi unde, după cum se vede, viteza scade mai încet în timp.

Analiza vitezei de reacţie în funcţie de raportul litiu/titan pentru timp constant t = 1/2 ori, este dată în fig. 6.

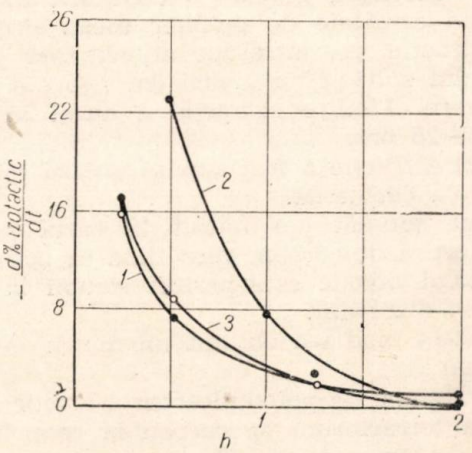


Fig. 6. Viteza de reacţie în funcţie de raportul Li/Ti la timpi de polimerizare egali (30 min).

După cum se poate vedea în cazul nostru, curba prezintă un maxim pentru raportul litiu/titan = 1,5.

Variaţia raportului fracţiei izotactice. Modul cum variază raportul fracţiei izotactice în funcţie de timp, se poate vedea din fig. 7.

Din analiza curbelor prezentate în fig. 7 rezultă că raportul fracţiei izotactice faţă de fracţia atactică nu este influenţat de timp de la un anumit moment dat. Influenţa mare a timpului asupra acestui raport se remarcă la începutul procesului de polimerizare atunci cînd vitezele de reacţie sînt foarte mari.

Mult mai evidentă apare această variaţie dacă se studiază viteza de variaţie a raportului fază izotactică/fază atactică în funcţie de

timp. Rezultatele obţinute prin diferenţierea grafică a curbelor din fig. 7 sînt prezentate în fig. 8.

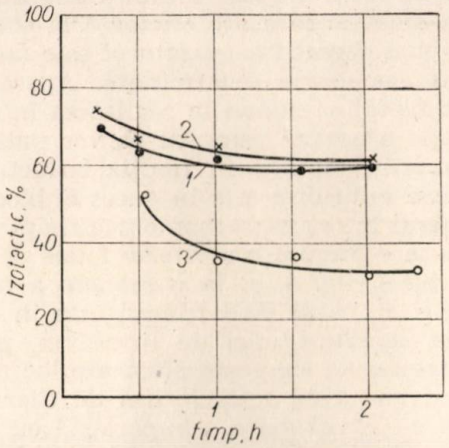


Fig. 7. Raportul fracţie izotactică/ fracţie atactică în funcţie de timp pentru diferite rapoarte Li/Ti :
Curba 1 — Li/Ti = 0,75 ;
Curba 2 — Li/Ti = 1,5 ;
Curba 3 — Li/Ti = 3.

Din analiza curbelor prezentate în fig. 8 rezultă că viteza de variaţie scade repede la zero, ceea ce era de aşteptat.

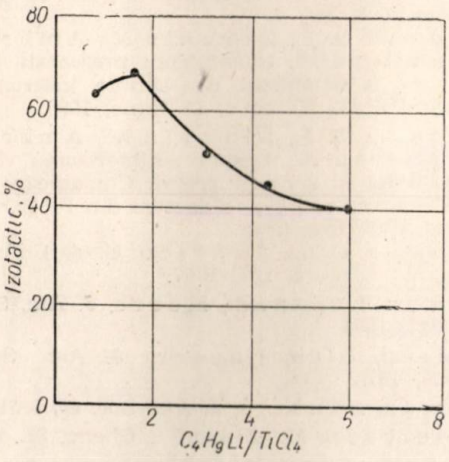


Fig. 8. Viteza de variaţie a raportului fracţie izotactică/fracţie atactică în funcţie de timp :
Curba 1 — Li/Ti = 0,75 ;
Curba 2 — Li/Ti = 1,5 ;
Curba 3 — Li/Ti = 3.

Activitate stereospecifică. Modul cum influenţează raportul litiu/titan asupra raportului fracţie izotactică/fracţie atactică este dat de curba din fig. 9.

În acest caz, maximul apare evident pentru un anumit raport.

Activitatea catalitică. Rezultatele dependente de variaţia conversiei în funcţie de timpul de formare al complexului catalitic, respectiv de optimul activităţii catalizatorului sînt date în fig. 10.

Din analiza curbei prezentate în fig. 10 rezultă că pentru obţinerea unei conversii maxime în timp scurt, este necesar ca adăugarea monomerului să se facă după un anumit interval de timp.

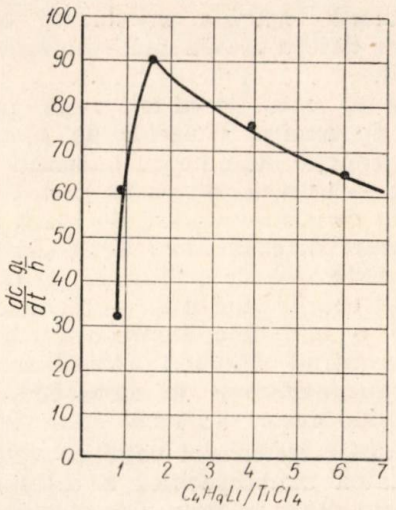


Fig. 9. Variaţia fracţiei izotactice în funcţie de raportul Li/Ti pentru timpi de polimerizare egali (15 min).

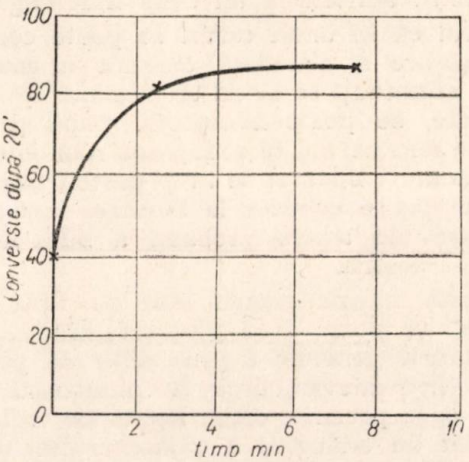


Fig. 10. Conversia în funcţie de timpul de adăugare a monomerului peste complexul catalitic în cazul raportului Li/Ti = 1,51.

Interpretarea rezultatelor

Curbele de conversie obţinute cu acelaşi sistem catalitic ales pentru activităţile cele mai mari, nu pot fi interpretate desigur decît printr-o relaţie cu un exponent de ordin mare. Aceasta se datoreşte faptului că în trasarea curbelor nu s-a ţinut seamă de fenomenele probabile de îmbătrînire spontană a catalizatorului. Ni se pare însă important faptul că porţiunile de curbă corespunzătoare unor conversii relativ ridicate, corespund unor drepte. Acest fapt permite să considerăm că în această etapă de polimerizare are loc o consumare

foarte rapidă a monomerului, ceea ce verifică dependența vitezei inițiale de concentrația monomerului. După C. Natta, această dependență este de ordinul I [12].

Pentru cazul raporturilor litiu/titan subunitare (0,75), unde această comportare nu mai este evidentă, apariția micșorării bruște a pantei s-ar datora dezactivării spontane a catalizatorului.

Fenomenul este, de altfel, mult mai bine conturat de analiza vitezelor de reacție. Vitezele de reacție obținute cu sistemul catalitic butil-litiu — tetraclorură de titan sînt deosebit de mari în condițiile noastre de lucru și depășesc cu mult sistemele de polimerizare clasice și chiar sistemele de polimerizare izotactică.

Sistemul catalic butil-litiu — tetraclorură de titan are o activitate stereospecifică convenabilă, permițînd obținerea polivinilcarbazolului cu o stereospecificitate de peste 60% în medie, în unele cazuri depășind chiar 90%.

Caracteristic sistemului catalitic este faptul că activitatea stereospecifică a catalizatorului scade foarte puțin în timp. Catalizatorii foarte slabi obținuți din sistemul butil-litiu — tetraclorură de titan, demonstrează rolul de catalizator veritabil tocmai datorită faptului că își pot păstra activitatea un timp îndelungat.

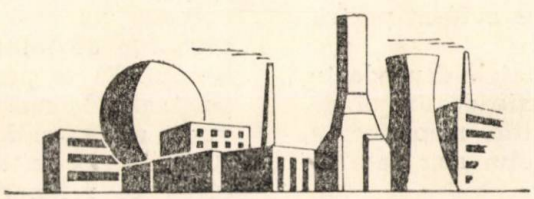
Faptul că în unele cazuri se poate constata o micșorare a activității cinetice a catalizatorilor cunoscuți ca avînd un anumit optim de activitate, se poate interpreta, după părerea noastră considerînd că adăugarea monomerului la un anumit interval de timp peste complexul catalitic poate conduce la blocarea uneia din componentele active, probabil a butil-litiului în cazul nostru.

Această ultimă reacție este de tipul „pas cu pas" și poate avea preponderență asupra desfășurării generale a procesului de polimerizare. Într-adevăr, dacă se analizează diagrama care prezintă curba legată de influența timpului de adăugare a monomerului asupra conversiei în polimer, se constată că timpul de adăugare a monomerului după formarea complexului catalitic, este determinat atît pentru realizarea optimului de activitate catalitică a sistemului cît și pentru realizarea conversiilor maxime.

După cum se vede reacția de adiție în trepte este posibilă dar nu determinantă. Blocarea catalizatorului de către monomer este posibilă în cazul cînd în mediul de reacție există concentrații mari de butil-litiu. Toate acestea conduc la ideea că adevăratul catalizator nu este un amestec care are eficiență la orice raport, ci mai degrabă catalizatorul este un complex cu compoziție determinată. Apare, deci evident faptul că numai la realizarea în mediu de reacție a acestui complex se vor putea obține raporturi optime în fracția izotactică. În cazul cînd butil-litiu este în exces el blochează monomerul în reacții carbanionice simple, ceea ce duce la o încetinire a vitezei totale de reacție (curba *4*, fig. 4) și la o scădere a fracției izotactice. În cazul cînd titanul este în exces, adică la raporturi mici de litiu/titan, paralel cu polimerizarea stereospecifică are loc o polimerizare ionică cu tetraclorură de titan, care decurge cu viteză mare, comparabilă cu viteza reacției stereospecifice (curba *1* fig. 4). În acest caz, fracția izotactică este mică. În cazul raportului optim de catalizator viteza de polimerizare este mare și de asemenea și fracția izotactică (curba *2*, fig. 4).

BIBLIOGRAFIE

1. Natta G., Danusso F. și Sianessi D., Makromoleculare Chem. **28**, 253, 1958.
2. Solomon O. F. și Ambruș C., Revista de Chimie, **3**, 150, 1958.
3. Solomon O. F., Dimonie M., Ambruș C., Tomescu M., Comunicare prezentată la Congresul Internațional de Chimie macromoleculară IUPAC Moscova, 16 iunie, 1960.
4. Solomon O. F., Dimonie M., Ambruș C., Tomescu M., Despre polimerizarea vinilcarbazolului în solvenți polari. Comunicare ținută la sesiunea cadrelor didactice din I.P.B., octombrie 1958. Sub tipar.
5. Solomon O. F., Ionescu C. și Ciută I., Chem. Tehn., **4**, 202, 1957.
6. Cilman, Langham, Moore, J. Am. Soc. **62**, 2 327, 1940.
7. Hudson, Dick, Hauser, J. Am. Soc. **60**, 1960, 1938.
8. Gilman, Haubein, J. Am. Soc. **66**, 1 515, 1944.
9. Teitelbaum M., Z. analyt. Chem., **81**, 1, 1930.
10. Natta G., Pino P. și Mazzanti G., Gazz. Chim. Ital. **87**, 528, 1957.
11. Solomon O. F., Dimonie M., Ambruș C., Natura sferolitelor de polivinil carbazol (sub tipar).
12. Natta G., Danusso F. și Pasquon I., Collection of czechslovak chemical comunications, **22**, 191, 1957.



O NOUĂ METODĂ RAPIDĂ ŞI PRECISĂ PENTRU DETERMINAREA ACIDULUI FOSFORIC LIBER ÎN SUPERFOSFAŢI

Ing. G. Balica şi tehn. lab. P. Oprică
U.S.A.S. Năvodari

Conţinutul în acid fosforic liber caracterizează calitatea superfosfaţitor. Cu ajutorul valorii găsite pentru acidul liber se precizează dacă acidul sulfuric a fost dozat corect şi dacă dezagregarea fosfaţilor s-a făcut în bune condiţii. Metodele indicate de către stasuri şi norme interne la superfosfaţi [1, 2] pentru determinarea acidului fosforic liber constau în principiu în titrarea cu o soluţie de NaOH 0,1 *n* pînă la sarea monobazică conform următoarei reacţii :

$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

Titrarea se face în prezenţa, fie a galbenului de metil [3], fie a roşului de metil [4].

Din cauza şi altor anioni care există în soluţie, virajul nu este însă net şi astfel survin deseori erori în analizele efectuate.

Pentru a se evita acest fapt s-a căutat să se elaboreze o metodă rapidă şi precisă pentru determinarea acidului fosforic liber. Autorii s-au bazat pe faptul că unii oxidanţi (ca iodatul sau bromatul) se reduc de către iodură în prezenţa ionilor de hidrogen după reacţia :

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O$$

Viteza reacţiei depinde mai ales de concentraţia în ioni de hidrogen. Pentru acizii tari reacţia este practic instantanee [5, 6].

În cazul acidului fosforic liber care trebuie dozat, singurul oxidant convenabil este bromatul de potasiu deoarece treapta I-a de disociere a acidului fosforic este suficient de puternică pentru ca bromatul să poată oxida iodura [6]. Ca atare, sistemul :

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H \rightleftarrows Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

$$K = \frac{[Br^-][I_2]^3}{[BrO_3^-][I^-]^6[H^+]^6} = 10^{81}$$

constituie o reacţie practic totală [6].

Reactivii necesari : Bromat de potasiu, soluţie 0,1 *n* ; iodură de potasiu ; tiosulfat de sodiu, soluţie 0,1 *n* ; soluţie amidon 1%.

Modul de lucru. Circa 2,5 g superfosfat simplu sau granulat care în prealabil a fost fin mojarat se cîntăresc la balanţa analitică cu o precizie de 0,0005 g, se introduc într-un mojar de porţelan sau sticlă. Se adaugă circa 25 ml apă distilată şi se titrurează pentru a obţine o suspensie cît mai fină. Se lasă să se depună şi se decantează soluţia peste un filtru calitativ uscat prinzînd filtratul într-un balon cotat de 250 ml.

Această operaţie se repetă de 2—3 ori, cu cîte 25 ml apă. Toată cantitatea rămasă nedizolvată se trece cu apă pe filtru şi se spală pînă ce se obţine aproximativ 200 ml filtrat.

Se completează cu apă la semn şi se omogenizează bine.

Se pipetează 50 ml din filtrat într-un vas Erlenmeyer de 300 ml, se diluează la 150 ml, se adaugă 20 ml soluţie de bromat de potasiu 0,1 *n* (măsuraţi cu biureta) şi 2,5—3 g iodură de potasiu (aproximativ două vîrfuri de spatulă). Se agită bine în plan orizontal timp de 5 min. Apoi se titrează cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* pînă la culoarea galben deschisă ; se adaugă 5—6 picături de soluţie de amidon 1% şi se continuă titrarea pînă la decolorarea soluţiei albastre.

Stasul [1] prevede să se cîntărească 10 g superfosfat care se introduc într-un balon de 500 ml şi se agită cu aproximativ 400 ml apă timp de 30 min. În acest caz rezultatele găsite au fost cu ceva mai mici faţă de metoda titrurării. Aceasta se explică prin gradul de măcinare a superfosfatului.

Calcul : La un echivalent de iod (126,9) corespund 0,0071 g P_2O_5. Acidul fosforic liber se calculează după următoarea formulă :

$$P_2O_5\% = \frac{0.0071 \cdot 500}{G \cdot 126{,}9}$$

în care :

n este cantitatea de tiosulfat consumat la titrare, în ml ;
f — factorul tiosulfatului, exprimat în iod;
G — greutatea superfosfatului cîntărit, în g ;

Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

DETERMINĂRI PRIN METODA IODOMETRICĂ

Nr. crt.	Superfosfat, g	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* consumat, ml	Factorul soluţiei $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*	P_2O_5 liber, %	Media determinărilor
1	2,5014	3,25	1,0370	3,770	
2	2,4980	3,25	1,0370	3,774	
3	2,5424	3,30	1,0370	3,766	
4	2,5220	3,28	1,0370	3,773	3,771% P_2O_5 liber
5	2,5000	3,26	1,0370	3,783	
6	2,4890	3,23	1,0370	3,765	
7	2,4930	3,24	1,0370	3,771	
8	2,5020	3,25	1,0370	3,769	

S-a lucrat pe același superfosfat granulat, folosind metoda titrării cu hidroxid de sodiu în prezență de metiloranj (determinările au fost efectuate în paralel, lucrînd cu cîte 50 ml din fiecare filtrat).

Rezultatele obținute sînt cu ceva mai mari (+ 0,04%) față de metoda iodometrică (tabela 2).

Tabela 2

Nr. crt.	Superfosfat, g	NaOH 0,1 *n* consumat, ml	Factorul soluției NaOH 0,1 *n*	P_2O_5 liber, %	Media determinărilor
1	2,5334	3,30	0,8210	3,797	
2	2,5334	3,30	0,8210	3,797	
3	2,4972	3,29	0,8210	3,841	3,818% P_2O_5 liber
4	2,4972	3,28	0,8210	3,829	
5	2,5406	3,32	0,8210	3,810	
6	2,5406	3,32	0,8210	3,810	
7	2,5100	3,30	0,8210	3,832	
8	2,5100	3,30	0,8210	3,832	

Concluzii

Față de metoda clasică prin titrare a acidului fosforic cu NaOH 0,1 *n* s-a găsit la metoda iodometrică o eroare în minus de ≅ 0,05%.

Rezultă ca atare că această metodă este foarte precisă și rapidă în determinarea acidității libere pe orice superfosfat simplu și granulat.

Lucrarea a fost efectuată în laboratoral analitic al Serv. Control Tehnic.

BIBLIOGRAFIE

1. Superfosfat simplu STAS nr. 4647—54.
2. Superfosfat granulat N. I. 1274—54.
3. Antoni E., Amelin A. G., Baleev A. V. și alții, Metodele de analiză și controlul fabricației de acid sulfuric și superfosfat. Editura Tehnico-științifică de Stat pentru literatură chimică, Moscova, 1955, pag. 145.
4. Macarovici Const. Gh., Gravimetrie, ed. II. Editura Tehnică, București, 1959.
5. Kolthoff I. M., Menzel N., Massanalyse, *II.* Teil, Berlin, 1928.
6. Liteanu C., Manual de chimie analitică cantitativă. ed. II. Editura Tehnică, București, 1959.

LABORATOR

DETERMINAREA ELEMENTELOR MINORE CU AJUTORUL FOTOMETRULUI CU FLACĂRĂ

Gh. Gîță și Elena Gîță

În chimia analitică se prezintă de multe ori soluții în care elementele ce urmează să fie determinate sînt relativ diluate în comparație cu ceilalți ioni din soluție.

În aceste cazuri elementele concentrate din analizele spectrale prin emisie, interferă cu elementele minore, mai puțin concentrate, influențînd cu atît mai mult determinările, cu cît puterea de rezoluție a aparatului este mai mică. Prin urmare, în determinările prin fotometrie directă, citirile pot prezenta erori mari, unele produse de selectivitatea limitată a filtrului de interferență, altele produse de influența celorlalți ioni din soluție, care modifică mult echilibrele de disociație, de oxidare, de ionizare etc., din flacără.

Dacă erorile sînt cumulative se poate scrie o ecuație de tipul :

$$D = D_0 + D_s + D_k \qquad (1)$$

în care :

D este deviația galvanometrului obținută în cazul soluției complexe ;

D_0 — deviația corespunzătoare soluției pure cu același conținut de element ;

D_s — corecția de selectivitate a filtrului de interferență ;

D_k — corecția pentru confluența ionilor din soluție.

La nivel de excitație scăzut (flacără aer-metan, aer-propan) se poate presupune $D_k = O$ și în acest caz ecuația (1) se poate scrie sub forma :

$$D_0 = D - D_s$$

adică, deviația corespunzătoare etalonului este egală cu diferența dintre deviația obținută pentru soluția complexă și corecția de selectivitate.

De exemplu, pentru definirea selectivității unui filtru de potasiu s-au măsurat deviațiile galvanometrului obținute cu soluții pure de cloruri avînd concentrații de 10 mg cation/100 ml și 100 mg cation/100 ml.

Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

SELECTIVITATEA UNUI FILTRU K 77 I
CU $\lambda_{max} = 768$ mμ și $Hw = 11{,}6$ mμ

Cationul cercetat	Deviațiile galvanometrului	
	Soluții cu 10 mg cation/100 ml	Soluții cu 100 mg cation/100 ml
Mg	0	0
Fe	0	0,2
Na	0,1	0,4
Ca	0,15	0,6
Ba	1,4	8,9
K	119,2	457

Se observă că selectivitatea filtrului considerat scade în ordinea magneziu, fier, sodiu, calciu și bariu ; erorile relative sînt sub 2%, atunci cînd ionii străini sînt în cantități echivalente cu ionul de potasiu, și cresc cînd se determină concentrații mici de potasiu în prezența unor concentrații mari de alți ioni.

În practică se folosesc mai multe metode pentru eliminarea acestor interferențe.

Metoda curbelor etalon de lucru

Acest procedeu conduce la rezultate exacte, în cazul cînd concentrația ionilor care însoțesc cationul ce urmează să fie determinat, variază în jurul unei valori medii. Ca exemplu citățm determinarea potasiului într-o analiză de silicați la care se face fuziunea cu carbonat de sodiu, se separă silicea, sesquioxizii, Ca, Mg și în filtratul de la Mg, după îndepărtarea sărurilor de amoniu, se dozează potasiul. Soluțiile analizate prezintă un conținut de sodiu corespunzător la 550—650 diviziuni în flacăra aer-propan (aproximativ 2 g Na/100 ml).

Tabela 2

CURBA ETALON DE LUCRU PENTRU DETERMINAREA K ÎN SOLUȚII CONCENTRATE DE Na (FLACĂRA AeR-PROPAN)

Conținut în K, mg/100 ml	Curba etalon	Conținut de Na la 550 diviziuni	Conținut de Na la 650 diviziuni	Curba etalon de lucru
1	17,4±0,2	19,5±0,3	19,6±0,3	19,5
3	47,0±0,3	49,1±0,4	49,3±0,5	49,2
5	72,0±0,5	74,2±0,6	74,2±0,5	74,2
7	92,8±0.8	95 ±1	95,3± 0,9	95,2
10	119 2±1	121,3±1,3	121,5±1,5	121,4
Corecția față de etalon	—	2,1	2,3	2,2

În tabela 2 se compară curba etalon de clorură de potasiu cu curbele obținute cu etaloane în care s-a adăugat clorură de sodiu, astfel încît să se obțină pentru sodiu 550 diviziuni, respectiv 650 diviziuni. În general, abaterile de la curba etalon obținută cu soluții pure de clorură de potasiu sînt constante, aceste diferențe fiind cuprinse între 2,1 și 2,3 diviziuni. Dacă se consideră curba medie a celor două cazuri limită, se ajunge la o curbă etalon de lucru decalată cu 2,2±0,1 diviziuni față de curba etalon cu soluții pure de potasiu. Această curbă de lucru se folosește la fel ca orice altă curbă etalon, cu condiția să se controleze dacă deviația pentru sodiu a probei care se determină, este cuprinsă în intervalul 550—650 diviziuni.

În tabela 3 sînt prezentate valorile obținute pe cale chimică și fotometrică la cinci probe de argile.

Valorile citite pe curba etalon cu soluție pură de KCl prezintă erori de 7%, pe cînd la valorile citite pe curba de lucru eroarea este de 2—3%.

Chiar dacă se mărește complexitatea soluției, se obțin rezultate mulțumitoare în determinările de serie, prin folosirea curbei de lucru, cu condiția ca ceilalți ioni să aibă o concentrație mică în raport cu aceea a sodiului.

De exemplu, potasiul se poate determina direct în filtratul obținut după separarea SiO_2 (în cazul fuziunii cu carbonat de sodiu). Rezultatele obținute prin metoda curbelor de lucru cu clorură de sodiu sînt comparabile (tabela 4) cu cele obținute prin metoda Lawrence-Smith (fuziune cu carbonat de calciu și clorură de amoniu).

Tabela 3

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORILE CHIMICE ȘI FOTOMETRICE OBȚINUTE LA DETERMINAREA POTASIULUI

Proba	Determinare chimică K_2O, %	Determinarea fotometrică	
		Curbă etalon K_2O, %	Curbă de lucru K_2O, %
1 794	2,31	2,46	2,27
1 812	3,65	3,90	3,74
1 701	2,19	2,33	2,13
1 871	4,63	4,93	4,73
1 909	1,78	1,91	1,80

Tabela 4

COMPARAȚIE ÎNTRE DETERMINAREA FOTOMETRICĂ ȘI CHIMICĂ A POTASIULUI

Proba	Determinarea fotometrică K_2O, %	Determinarea chimică K_2O, %
1 701	2,41	2,24
1 794	2,48	2,40
1 812	3,70	3,65

Metoda corecțiilor de selectivitate

Dacă ionii cu concentrație ridicată, care însoțesc elementul ce urmează a fi determinat prezintă fluctuații mari, nu se poate aplica metoda curbelor de lucru. În acest caz, este necesar să se aplice fiecărei determinări o corecție care depinde de concentrația ionilor străini prezenți. Ca exemplu indicăm dozarea stronțiului din calcare.

Stronțiul este determinat spectral cu filtrul de interferență cu λ_{max} 676 mμ și Hw=12,2 mμ, folosind benzile moleculare din intervalul 686—688 mμ. O imagine asupra selectivității acestui filtru este prezentată în tabela 5. Se constată că la dozarea

Tabela 5

SELECTIVITATEA FILTRULUI CU λ_{max} = 676 mμ și Hw = 12,2 mμ

50 mg cation/100 ml	Diviziunile galvanometrului
Mg	0
Na	0,8
Ca	2,4
Ba	6,2
K	15,9
Sr	372,4

stronțiului se obțin erori sub 5%, cînd se neglijează influența celorlalți ioni din soluție, în cazul în care ceilalți cationi prezintă concentrații echivalente cu ale stronțiului. În calcare raportul Ca/Sr are valori peste 100 și în acest caz rezultatele obținute sînt complet eronate.

Tabela 6

ELIMINAREA INFLUENȚEI IONILOR CA ÎN DETERMINAREA STRONȚIULUI

Concentrația Ca mg/100 ml	Diviziuni galvanometru		Diviziuni corespunzătoare pentru Sr
	Soluții pure $CaCl_2$	Soluții $CaCl_2$ + 1 mg Sr/100 ml	
0	0	9,2	9,2
10	0,5	9,8	9,3
25	1,2	10,4	9,2
50	2,4	11,7	9,3
75	3,5	12,7	9,2
100	4,4	13,4	9,0
150	6,2	15,3	9,1

În general, soluțiile care se prezintă la analiză conțin pînă la 1—2 mg Sr/100 ml și 50—150 mg Ca/100 ml. În valoarea eliminării efectului ionilor de calciu, în tabela 6 se prezintă deviațiile galvanometrului pe filtru cu λ_{max} 676 mμ obținute atît pentru etaloane pure de calciu, cît și pentru etaloane de calciu cu 1 mg Sr/100 ml.

Considerînd cumulative cele două efecte, diferențele din coloana 4 a tabelei 6 reprezintă deviațiile corespunzătoare stronțiului. Se observă că valoarea corectată, obținută pentru stronțiu, este 9,2±0,2 adică determinarea se face cu o eroare de circa 5%.

Întrucît dozarea chimică a stronțiului din calcare nu conduce la rezultate sigure, s-au executat determinări asupra unor soluții de calciu cu adaos de stronțiu.

Din datele prezentate în tabela 7, se constată că eroarea relativă crește odată cu valoarea raportului Ca/Sr depășind 5% cînd acest raport depășește valoarea 200.

Tabela 7

DETERMINAREA STRONȚIULUI DIN SOLUȚII CONCENTRATE ÎN CALCIU

Conținut în Ca mg/100 ml	Sr adăugat mg/100 ml	Sr găsit mg/100 ml	Eroare relativă, %
50	1	0,965	3,5
50	0,6	0,580	3,3
50	0,3	0,285	5,0
200	1	0,970	3,0
200	0,6	0,570	5,0
200	0,3	0,275	8,3

BIBLIOGRAFIE

1. Fukushima S., Microchim. Acta *4*, 596—618, 1959.
2. Gîță Gh. și Gîță E., Prima consfătuire de spectrografie, București, 1957.
3. Gîță E. și Gîță Gh., D. de S. Comit. Geol., București, 1959.
4. Rautenberg E. u. Knippenberg E., Bodenkunde u. Pflanz. *20*, 364—384, 1941.

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A ANTIMONIULUI PRIN REDUCERE CATODICĂ LA HIDROGEN ANTIMONIAT

Dr. Gh. Ciuhandu

Institutul de Igienă
Timișoara

Hidrogenul antimoniat reduce imediat soluția alcalină a combinației de argint a acidului *p*-sulfamidobenzoic (ASB) cu formarea unui sol colorat de la galben-cenușiu la brun intens. Hidrogenul pur reduce mult mai încet acest reactiv [1]. Diferența dintre viteza de reacție a celor două gaze oferă astfel o posibilitate de a recunoaște urme de hidrogen antimoniat diluate într-un exces mare de hidrogen. Barbotînd prin ASB gazul care se degajă în prezență de zinc și acid sulfuric dintr-o soluție cu un conținut de antimoniu, culoarea poate fi observată pînă la concentrația de 1 μg Sb în 5 ml soluție [4]. În aceste condiții, reacția dintre SbH_3 și ASB este o reacție cantitativă și permite determinarea fotometrică între limitele 1 și 150 μg Sb, în condiții optime de simplicitate și precizie [5], față de metodele elaborate anterior pe temeiul reducerii antimoniului la hidrogen antimoniat.

Formarea SbH_3 dintr-o cantitate dată de antimoniu variază cu puritatea zincului. Randamente bune și constante se obțin numai cu calități de zinc foarte pure. Zincul pur este însă greu atacat de acid, din cauza supratensiunii ridicate a hidrogenului. Atacul poate fi favorizat printr-o ușoară cuprare superficială, fără a cauza o scădere apreciabilă a capacității sale reducătoare. Prin cuprare mai intensivă, randamentul formării de SbH_3 scade progresiv, deși scăderea supratensiunii hidrogenului pe metal produce în acest caz o abundentă degajare de gaz.

După cum s-a arătat în cîteva lucrări anterioare [3,5] dacă se lucrează cu zinc de mare puritate și la o foarte ușoară cuprare superficială a metalului, se observă în prezența arsenului sau antimoniului o activare evidentă a degajării de gaz după care urmează repede reducerea la AsH_3, respectiv SbH_3. Fenomenul se explică prin scăderea supratensiunii hidrogenului în punctele unde se depune As sau Sb și care devin astfel sediul formării AsH_3, respectiv SbH_3. Degajarea de hidrogen pe depozitul de Sb sau As este cu atît mai intensă, cu cît zincul este mai pur. Scăderea capacității reducătoare observată la zincul impur trebuie privită deci ca o consecință a competiției dintre depozitele de As sau Sb și acele puncte unde diferite impurități apar în suprafața zincului. În concordanță cu această concepție în probele reduse cu zinc pur se observă o încetinire progresivă a atacului, pe măsura epuizării depozitelor de As sau Sb, chiar în soluțiile suficient de acide pentru a întreține o degajare activă timp mai îndelungat.

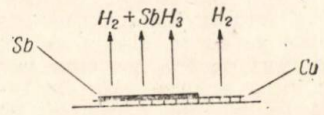


Fig. 1.

În cazul unei suprafețe de zinc pur, cuprată foarte subțire și care se găsește în contact cu o soluție acidă, hidrogenul se degajă de pe stratul de cupru, concomitent cu trecerea zincului în soluție. Cationii de antimoniu se depun pe stratul de cupru și depozitul devine locul degajării de SbH_3 (fig. 1). Evident, acest proces decurge în condiții optime atunci cînd antimoniul constituie stratul superior. Cînd soluția mai conține și alți cationi cu un potențial mai pozitiv decît al hidrogenului, aceștia se depun concomitent cu antimoniul, ceea ce stînjenește degajarea hidrogenului antimoniat. Astfel se poate explica „pierderea sensibilității" zincului, observată mai ales în cazul arsenului, la adăugarea unei sări de metal greu (Cu) soluției, după ce proba cu zinc și acid a fost luată în lucru [6].

Pe un catod dintr-un metal pe care hidrogenul se degajă cu o supratensiune ridicată, cufundat într-un electrolit cu un conținut de Sb, depozitul acestui

element devine, conform cu cele arătate mai sus, sediul degajării de SbH_3. Degajarea de hidrogen nu mai este condiționată în acest caz de atacul suprafeței metalice și poate fi întreținută constant. Ridicarea densității de curent permite, pe de altă parte, o posibilitate de compensare a scăderii supratensiunii hidrogenului datorită impurităților de pe suprafața electrodului.

În seria metalelor cu supratensiunea mare a hidrogenului, plumbul ocupă un loc de frunte, corespunzător constantelor sale ridicate [7] din relația lui Tafel,

$$\eta = 1{,}56 + 0{,}110 \cdot 1\,g\ I$$

în care : I reprezintă densitatea de curent în A/cm^2. Acest metal a și fost recomandat de mult, pe o bază mai mult empirică, drept material de catod pentru reducerea electrolitică a arsenului. S-a urmărit de această dată formarea SbH_3 pe un catod de plumb, lucrînd într-o soluție sulfurică cu un conținut de antimoniu. Gazul degajat a fost barbotat printr-o soluție alcalină de ASB, măsurîndu-se fotometric absorbția de lumină a solului rezultat. Scopul cercetării a fost instituirea unei metode cantitative fotometrice. Dispozitivul experimental folosit și rezultatele obținute sînt prezentate în cele ce urmează.

Aparatura. Reactivii

Ca celulă de electroliză s-a folosit un tub de sticlă în formă de U, cu diametrul interior de 12 mm și cu înălțimea de 70 mm (fig. 2). Ca anod a servit o placă de platină cu suprafața de 1,3 cm^2, îndoită de două ori în unghi drept. Catodul confecționat prin tăiere dintr-o foaie de plumb de 0,16 mm grosime (BDH, Ag)—0,00005%, Cu—0,001%, Fe—0,001%, As_2O_3 — 0,0001%, metale străine — 0,02%), s-a suspendat la un suport de sîrmă de platină. Suprafața catodului în lichid 40/8 mm.

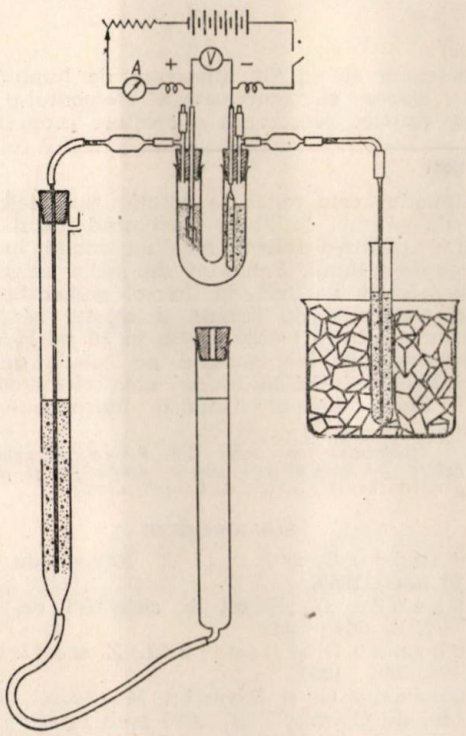


Fig. 2.

Catodul a fost pregătit prin curățirea prealabilă a suprafeței timp de 20—30 s în HNO_3 2 n, spălare cu apă distilată, uscare cu o hîrtie de filtru și lustruire cu un tampon de vată pe partea convexă a unei sticle de ceas.

Hidrogenul degajat trece în drumul său printr-un tampon confecționat prin răsucirea unei fîșii de hîrtie de filtru și umezit cu o soluție de acetat de plumb (0,01—0,02 ml). Apoi este condus printr-o capilară nu prea fină, direct în soluția de ASB. Aceasta este plasată într-o eprubetă îngustă (diametrul de 9 mm), care se răcește într-un pahar cu gheață zdrobită.

Nivelul egal al electrolitului în spațiul anodic și catodic este menținut prin reglarea înălțimii coloanei de apă care se opune trecerii oxigenului printr-o altă capilară. Aerosolul de electrolit antrenat de oxigen este reținut printr-un tampon de hîrtie de filtru, care trebuie înlocuit în caz de umezire. Dispozitivul permite un reglaj foarte sigur. Dacă totuși capilara se obturează cu picături de lichid, ea trebuie uscată din nou sau înlocuită.

Întreg dispozitivul se fixează pe un stativ.

Electroliza decurge fără diafragmă. Sursa de curent a constituit-o o baterie de acumulatori de 12 V.

Soluția indicatoare de ASB a fost proaspăt pregătită agitînd într-un cilindru cu dop șlefuit un volum de p-sulfamidobenzoat de sodiu 0,1 M cu un volum egal de azotat de argint 0,1 M și solubilizînd precipitatul format cu un adaos de 0,5 vol. hidroxid de sodiu 1 M. Din soluția obținută s-au utilizat 5 ml într-o probă. Acțiunea reducătoare a hidrogenului a fost eliminată prin răcire.

Soluția de examinat, cu un conținut de 1—120 μg Sb în 10 ml acid sulfuric 2 n, a fost preparată de la un standard de tartrat de antimonil și potasiu cu 250 μg Sb/ml. După introducerea soluției în vasul de electroliză se adaptează dopurile și se montează celula pe stativ. Capilara pentru hidrogen se umple cu apă înainte de introducerea în ASB, apoi se leagă la tubul de ieșire a gazului. După conectare la sursa de curent, gazul care se degajă împinge apa din capilară. În modul acesta se evită descompunerea SbH_3 pe pereții interiori umeziți cu ASB. Umezirea ulterioară a pereților cu reactiv se evită prin păstrarea unui ritm constant de barbotare.

Absorbția de lumină a solului rezultat (violet, filtru S_{42} al fotometrului Pulfrich) s-a determinat imediat după întreruperea barbotării, întrucît culoarea soluției indicatoare se intensifică treptat prin ședere.

Rezultate

În condițiile arătate mai sus, electrolitul se încălzește în măsură variabilă. Încălzirea produce o scădere treptată de tensiune la bornele celulei, care poate fi urmărită timp de 15—20 min de la conectare, după care curentul se stabilizează. La intensități de ordinul unui amper (densitate 0,155 A/cm^2) temperatura electrolitului măsurată după o durată de electroliză de o oră atinge 80°C. La intensități mai mari, apa condensată pe traseul hidrogenului cauzează blocarea tamponului cu acetat de plumb într-un timp mai scurt. Prin răcire exterioară, temperatura poate fi menținută între limite mai scăzute și timpul de electroliză poate fi prelungit.

După cum s-a arătat anterior [2], hidrogenul reduce foarte încet ASB la temperatura ordinară, dar acțiunea sa reducătoare se intensifică destul de repede cu creșterea temperaturii. Pentru a elimina erorile ocazionate de variațiile temperaturii ambiante, eprubeta cu ASB a fost răcită în gheață tot timpul barbotării. În aceste condiții, proba oarbă înregistrată ($m_{S_{42}}$=0,027) este independentă de volumul hidrogenului barbotat, exprimînd conținutul impurităților din reactivi (în special arsen).

Într-o primă serie de încărcări, s-a urmărit variația randamentului de SbH_3 în funcție de densitatea de curent și de temperatura electrolitului, în decursul unei barbotări de o oră. În tabela 1 sînt prezentate cîteva rezultate.

După cum se observă din valorile extincției, pentru o concentrație dată cantitatea de SbH_3 formată crește cu densitatea de curent. Considerînd raporturile dintre supratensiune și densitate de curent, definite prin relația lui Tafel, rezultatele de mai sus pot fi privite ca un argument în sprijinul ideiei că formarea SbH_3 este favorizată prin creșterea supratensiunii hidrogenului pe catodul pe plumb.

Tabela 1

Nr. crt.	μ g Sb în 10 ml H_2SO_4 2 *n*	*I* A/cm²	Răcirea ele trolitului	Temperatura electrolitului, °C	Modul de extincție, $m_{S_{42}}$
1	20	0,019	aer	20—26	0,092
2	20	0,038	aer	20—32	0.174
3	20	0,076	aer	20—51	0,222
4	20	0,155	aer	20—80	0,460
5	20	0,155	gheață	20—14	0,275
6	40	0,155	aer	20—80	1,090
7	40	0,155	gheață	20—14	0,628

Pentru metalele cu supratensiune mare, ca plumbul, scăderea acesteia cu ridicarea temperaturii, la densități medii de curent, poate merge pînă la 4 mV pe grad. Deci la încălzirea electrolitului de la 20—80°C, pierderea de supratensiune poate atinge 240 mV, ceea ce se opune creșterii cîștigate prin ridicarea densității de curent. Că formarea SbH_3 este favorizată totuși de creșterea supratensiunii, rezultă în mod evident din compararea probelor *1* și *5*, din care rezultă că între intervale de temperatură apropiate, randamentul în SbH_3 crește sigur odată cu densitatea de curent.

Un alt factor favorizant este temperatura. Din compararea probelor *4* și *5*, respectiv *6* și *7*, rezultă că la aceeași concentrație de Sb, formarea SbH_3 este stînjenită prin răcirea electrolitului. Această constatare este în concordanță cu unele observații făcute la reducerea arsenului cu zinc, unde s-a stabilit că prin efectuarea reacției la temperatura băii de apă, timpul necesar formării cantitative de AsH_3 se scurtează considerabil [8]. Răcirea preconizată de unii autori la reducerea combinațiilor arsenului în mediu sulfuric, cu scopul de a evita formarea H_2S, trebuie părăsită deci și în cazul antimoniului. Cantitățile mici de H_2S care apar în aceste condiții sînt ușor reținute de tamponul cu acetat de plumb.

Catodul de plumb spălat cu apă imediat după întrebuințare si lustruit în modul arătat mai sus după curățire cu HNO_3, nu mai poate fi reîntrebuințat ulterior, după cum s-a constatat în electrolize succesive executate cu aceeași electrodă. Rezultatele obținute la concentrația de 100 μg Sb sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

Catod	Durata, min	*I*, A/cm²	$m_{S_{42}}$
Pb_1	60	0,155	3,49
Pb_2	60	0,155	3,26
Pb_3	60	0,155	3,24

Scăderea randamentului de SbH_3 este evidentă. Aceasta se explică prin modificarea suprafetei catodului, care cu tot tratamentul regenerativ aplicat, nu mai poate fi readus la starea inițială. De aceea, este necesar să se schimbe catodul după fiecare determinare, condiție ușor de realizat cu dispozitivul descris mai sus.

O scădere mai accentuată se observă cînd catodul a fost folosit anterior sub o densitate de curent mai mare. Fenomenul atrage atenția asupra variațiilor care pot surveni în randamentul formării de SbH_3, într-o probă în care, prin deplasarea lichidului înspre spațiul anodic, densitatea de curent crește în mod trecător pe catod. Nivelul egal al electrolitului trebuie menținut așadar, nu numai pentru a asigura un ritm uniform de barbotare, ci și pentru a evita fluctuațiile densității de curent.

Respectînd condițiile de mai sus, reproductibilitatea rezultatelor la o concentrație dată de Sb este satisfăcătoare, după cum rezultă din tabela 3.

Tabela 3

Catod	*I*, A/cm²	Durata, min	Sb, μg	$m_{S_{42}}$
Pb_1	0,155	60	20	0,475
Pb_1	0,155	60	20	0,460
Pb_1	0,155	60	20	0,475

Curba etalon trasată în aceste condiții este prezentată în fig. 3.

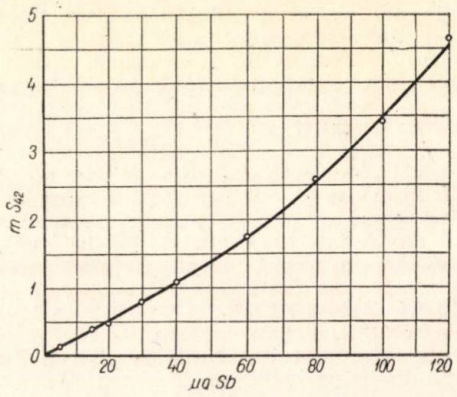


Fig. 3.

Pînă către 40 μg Sb, absorbția de lumină crește practic linear cu concentrația elementului; peste această valoare se observă o creștere progresivă.

Concluzii

Antimoniul este redus în soluție sulfurică, pe un catod de plumb, la SbH_3. Barbotînd gazul degajat la catod printr-o soluție alcalină răcită în gheață de argento-sulfamidobenzooat de sodiu aceasta este redusă selectiv de SbH_3 la un sol galben-brun. Variațiile absorbției de lumină a solului rezultat au fost urmărite între 1—120 μg Sb în 10 ml H_2SO_4 2 *n*.

Supratensiunea hidrogenului pe catoda de plumb și încălzirea soluției în timpul electrolizei constituie factori favorizanți ai formării hidrogenului antimoniat.

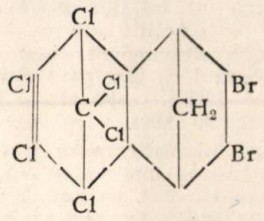
Mulțumim tov. conf. Gh. Facsko pentru aparatele pe care ni le-a pus la dispoziție și pentru sugestiile date în legătură cu această lucrare.

BIBLIOGRAFIE

1. Ciuhandu G. și Krall G., Revista de Chimie, *9*, 531; 1959.
2. Ciuhandu G., Studii și cercetări de Chimie, *VII*, 4, 569; 1959.
3. Ciuhandu G. și Rocsin M., Z. analyt. Chemie, 172, 268; 1960.
4. Ciuhandu G. și Rocsin M., Studii și cercetări de Chimie, *VIII*, 1960 (sub tipar).
5. Ciuhandu G. și Rocsin M., Z. analyt. Chemie, 1960 (sub tipar).
6. Gadamer J., Lehrbuch d. chem. Toxikologie, Göttingen, 1924.
7. Kolotîrkin I. M. și Medvedeva L. A., J.F.H., *25*, 1355; 1951.
8. Smith H., Analyt. Chemistry, *8*, 1361; 1959.

A. Velniceriu şi E. Ionescu: **Contribuţie la analiza bromometrică a insecticidului aldrin.**

Prin adiţia bromului la 1,2,3,4,10, 10 bis-hexacloro- 1,4,4a, 5,8 8*a* hexahidro-1,4-endo-5,8-exo-dimetilen-naftalinei se formează derivatul dibromurat corespunzător.



Această reacţie a fost folosită de A. Colas (Chim. Analyt, 39, 1957, p. 198—300) pentru determinarea cantitativă, lucrînd cu brom pus în libertate dintr-o soluţie de KBr + $KBrO_3$ acidulată cu HCl, utilizînd un balon cu două compartimente, pentru amestecarea ulterioară a probei cu soluţia de bromură-bromat.

În locul bromatului de potasiu se poate lucra cu soluţie de cloramină -T după Apar Singh (J. of. the Indian Chem. Soc) în mediu acid conform reacţiei :

$$CH_3-C_6H_4-SO_2N(Na)Cl+2KBr+ +2HCl\rightarrow CH_3-C_6H_4-SO_2-NH_2 +NaCl+2KCl+Br_2$$

Astfel proba de circa 0,3 aldrin tehnic se dizolvă la rece în 25 ml acid acetic glacial într-un indice de iod de 300 ml. Se adaugă 20—25 ml. sol. cloramină —T 0,1*n* (14,0,8 g/1), 10 ml sol. bromură de potasiu 20%, 5 ml sol. HCl conc., după care se închide ermetic. Se lasă la întuneric cu agitare temporară timp de 45 min, după care se introduc cu precauţiune la gulerul balonului cîteva picături sol. iodură de potasiu 40% apoi în continuare 10 ml. Iodul pus în libertate se titrează cu sol. tiosulfat de sodiu 0,1 *n*. În paralel se execută cu aceiaşi reactivi o probă martor.

Conţinutul în hexaclor-hexahidro-dimetilen-naftalină (HHDN) se calculează după formula :

$$\text{HHDN } \% = 1{,}825\ \frac{b}{a}$$

în care :

b este diferenţa numărului de ml sol. tiosulfat consumaţi pentru proba martor şi proba de HHDN.

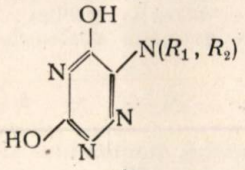
a — greutatea probei, grame.

Această metodă aplicată la aldrin pur avînd p.t. = 102—104°C izolat din produsele tehnice a dat un conţinut în HHDN de 99,6—100,4%.

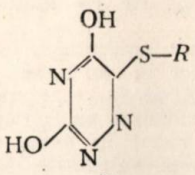
Institutul de Cercetări Chimice, Secţia Agrochimie

C. Cristescu şi J. Marcus : **Substanţe cu eventuală acţiune citostatică. II. Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei.**

Continuarea cercetărilor din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinelor a condus la obţinerea unor derivaţi substituiţi în poziţia 6 de tipul :

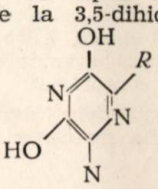


(*A*)



(*B*)

Derivaţii de tipul *A* se obţin plecînd de la 3,5-dihidoxi-6-brom-1,2,4-triazină (I) care reacţionînd cu amine primare, amine secundare sau hidrazine conduc la compuşi cu structura de mai sus.



Derivaţii de tipul *B* se obţin, fie plecînd de la (I), fie plecînd de la 3,5-dihidroxi-6-mercapto-1,2,4-triazină (II). (V. tabela).

Acţiunea citostatică se experimentează la Institutul Oncologic din Bucureşti (prof. dr. C. Costăchel).

Lucrarea a fost executată la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti.

M. Sterescu şi V. Pelloni: **Dozarea veratensinei (germerinei) din produse condiţionate (comprimate şi fiole). Nota a II-a.**

Pentru dozarea cantităţilor mici de veratensină, de ordinul microgramelor, din comprimate şi fiole, s-a folosit reacţia de culoare cu acid concentrat la cald.

În cazul comprimatelor, din cauza excipientului care împiedică reacţia de culoare, s-a folosit o dublă extracţie în scopul îndepărtării totale a acestora.

Veratensina se extrage întîi sub formă de acetat, solubil în apă ; apoi se trece sub formă de bază prin alcalinizare cu amoniac şi se

CF	*R*	p.t.,°C	Calculat			Găsit		
			N%	S%	Cl%	N%	S%	Cl%
880		202—204	35,88	—	—	35,75	—	—
881		263—265	28,27	—	—	28,21	—	—
921	$-NH-NH_2$	248—250	48,94	—	—	50,00	—	—
933		186—188	18,99	14,49	—	19,20	14,45	—
934		278—279	16,43	12,54	13,86	16,55	12,83	14,06
935		260—262	34,40	26,25	—	34,20	26,00	—
937		290—291	29,73	22,40	—	29,54	22,10	—
936	$-S-CH_2-CH=CH_2$	201—203	22,68	17,31	—	22,30	16,90	—

extrage în cloroform. Se evaporă la sicitate un volum din extrasul cloroformic, corespunzător la 80μg veratensină. Reziduul se dizolvă în acid sulfuric concentrat şi se trece cantitativ prin spălare cu mici porţiuni de acid sulfuric concentrat, într-o eprubetă gradată, de 10 ml. Volumul se completează la 6 ml cu acid. Într-o eprubetă se pipetează 6 ml dintr-o soluţie de veratensină în acid sulfuric concentrat (2 mg veratensină la 150 ml acid).

Eprubetele se ţin 3 minute într-o baie de apă în fierbere. După răcire, soluţiile colorate se citesc la fotometru pe filtrul spectral S_{53} (530 mμ), în cuva de 1 cm grosime, faţă de apă ca martor.

Pentru fiole se procedează astfel: un anumit volum de soluţie injectabilă (5—10 ml) se extrage cu cloroform, după o prealabilă alcalinizare cu amoniac. Se evaporă la sicitate un volum din extrasul cloroformic şi se procedează mai departe aşa cum s-a arătat la dozarea veratensinei din comprimate, avîndu-se în vedere cantitatea de veratensină din soluţia injectabilă, luată în lucru.

Cantitatea de veratensină exprimată în μg pentru un comprimat, respectiv pentru 1 fiolă (x), se calculează din formula :

$$x = A \frac{E_1}{E_2}$$

în care :

A este conţinutul exprimat în μg pentru un comprimat, respectiv una fiolă ;
E_1 — extincţia probei ;
E_2 — extincţia etalonului.

M. Sterescu, N. Keim şi V. Stoicescu: **Identificarea şi dozarea luminalului şi difenilhidantoinei din comprimate, prin cromatografie pe hîrtie.**

Dozarea luminalului şi difenilhidantoinei în amestec este dificilă, dacă se folosesc metode chimice. Problema se complică mai mult în cazul în care, alături de aceste două substanţe se mai găseşte şi fenuron.

Produsul prezentat la analiză avea următoarea compoziţie : fenuron 0,2 g, luminal 0,015 g, difenilhidantoină 0,04 g, excipient ad 0,4 g pentru un comprimat.

Dintre metodele experimentate, cromatografia pe hîrtie s-a dovedit a fi metoda cea mai specifică şi cea mai exactă.

Într-un balon cotat de 50 ml se aduce cantitativ cu alcool etilic 0,4 g pulbere din comprimate. Balonul se completează la semn cu alcool etilic şi se agită.

Separat, se dizolvă 0,015 g luminal, respectiv 0,04 g difenilhidantoină în cîte 50 ml alcool etilic, la balon cotat.

Pe o hîrtie Whatman nr. 1 se pipetează 0,1 ml din probă şi cîte 0,1 ml în soluţiile martor. Se developează descendent timp de 12 ore, folosind ca dizolvant sistemul : amoniac 10% — apă alcool n—butilic (70 : 30 : 100).

Pentru identificare se imersează cromatograma într-o soluţie de sulfat mercuric 5%, se lasă 2 min la aer şi se spală de două ori cu apă, o dată cu alcool şi o dată cu acetonă. Se pulverizează cu o soluţie alcoolică de difenilcarbazonă şi se lasă la aer.

După circa 30 min apar pete violete corespunzătoare difenilhidantoinei şi luminalului.

Suprafaţa spoturilor se poate aprecia planimetric, comparativ cu etalonul, stabilindu-se cantitatea de luminal şi difenilhidantoină.

Valorile *Rf* sînt 0,6 pentru luminal şi 0,45 difenilhidantoină.

DOCUMENTARE

În dorinţa de a veni în ajutorul inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi şi institute pentru ridicarea nivelului lor profesional şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicaţiile de specialitate asupra ultimelor noutăţi din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarăşii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacţiei, indicînd titlul materialului şi numerele indicative aflate la sfîrşitul lui.

Macromolecule

FOLOSIREA ACRILNITRILULUI ÎN INDUSTRIA TEXTILĂ

Datorită prezenţei radicalului de cian pe lîngă o legătură dublă $H_2C = CH \equiv N$, acrilnitrilul este un compus foarte activ care reacţionează cu compuşii organici care conţin un hidrogen activ, ca de exemplu alcoolii, apa, aminele etc. în prezenţa unui catalizator alcalin. Cu unele amine însă, acrilnitrilul reacţionează şi în absenţa catalizatorului bazic sau chiar în condiţii acide.

Cu alcoolii se formează β-alcoxi-propionitrili :

$$R{-}OH + CH_2{=}CH{-}CN \longrightarrow RO.CH_2{-}CH_2{-}CN$$

Reacţia prin care grupa β-cianoetil, $CH_2{-}CH_2{-}CN$— este introdusă într-un compus organic care conţine un atom de hidrogen labil, este denumită cianetilare. În cele ce urmează se vor descrie proprietăţile şi posibilităţile de aplicare ale substanţelor cianetilate în industria textilă.

Cianetilarea celulozei are loc mai uniform dacă în cursul reacţiei în soluţie se găseşte celuloză. De aceea se întrebuinţează viscoza, care are un conţinut de circa 8% celuloză şi 6% hidroxid de sodiu. La această reacţie se formează, ca produs secundar, acrilnitril şi din elementele hidrogenului sulfurat, care sînt prezente în soluţie β, β-tio-dipropionitril (adică di-2-cianetil sulfură) :

$$2NC{-}CH{=}CH_2 + H_2S \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NC{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_2CH_2{-}CN$$

Prin hidroliza acestui compus se obţine acidul β, β-tio-dipropionic care este acid bibazic cu proprietăţi interesante. Esterii acestui acid pot fi folosiţi ca plastifianţi pentru clorura de vinil şi pentru cauciucuri sintetice.

Eterii insolubili în apă, dar solubili în alcalii, se obţin dacă proporţia molară între acrilnitril şi unitatea de anhidroglucoză din celuloză în viscoză este de 0,5—1,2. Aceştia conţin 0,2—0,3 grupe de cianetil la o unitate de anhidroglucoză.

Prin filarea acestor compuşi se pot obţine fibre şi fibre scurte, ca şi în cazul viscozei. Aceste fibre

se umflă în apă foarte puternic, fiind insolubile în apă, dar solubile în soluții apoase de 1,25% hidroxid de sodiu, sau în soluții de tiocianură de amoniu 25%.

Soluțiile alcaline ale eterilor cianetilici ai celulozei pot fi folosite la fixarea pigmenților, la apretarea viscozei, ca aglutinanți etc.

Eteri solubili în apă, fără nici un adaos de alcalii, se obțin dacă proporția între acrilnitril și anhidroglucoză este de 1,5—4. Acești eteri pot fi preparați din deșeuri de viscoză. Acestea sînt introduse într-o soluție de uree și hidroxid de sodiu; pentru obținerea gradului necesar de umflare, se adaugă în amestec atît nitril acrilic cît este necesar pentru formarea eterului solubil în alcalii și după formarea acestuia, se mai adaugă cantitatea calculată de nitril acrilic. Eterul care se formează se purifică prin dializă. Eterul se dizolvă ușor în apă, precum și în soluții acidulate sau alcalinizate de apă. Din aceste soluții se pot obține pelicule rezistente, care nu se dizolvă în hidrocarburi, avînd o comportare similară cu alcoolul polivinilic. De asemenea, acești eteri pot fi folosiți ca emulgatori. Emulsiile preparate cu ei pot servi ca agenți de ancolare pentru viscoză.

Cianetil-celuloza solubilă în acetonă se obține la o proporție de 2,5—3,5 grupe cianetil la o unitate de anhidroglucoză. Acești eteri pot fi filați pe cale uscată și fibrele obținute au rezistențe similare cu fibrele din acetilceluloză. Rezistența lor la degradarea fotochimică este extrem de mare, neîntîlnită de obicei la alți eteri ai celulozei. Tris-cianoetil-celuloza are o constantă dielectrică foarte ridicată, de 13,3 la 60 cicl/s. Aceste fibre au un tușeu mătăsos și pot fi vopsite cu coloranți de dispersie și cu coloranți bazici.

Nitrilul acrilic reacționează cu amidonul, din cauza prezenței celor trei grupe hidroxilice, prezente în moleculă. Se pot obține eteri hidrosolubili, solubili în alcalii și în acetonă. Eterii solubili în apă au proprietăți dispersante și pot servi ca emulgatori și ca agenți de ancolare. Eterii solubili în alcalii se pot folosi la fixarea pigmenților pe țesăturile textile. Amidonul tri-cianoetilat se dizolvă în acetonă și în alți solvenți organici. Peliculele care se formează după uscarea soluțiilor au o aderență bună, sînt însă oarecum lipicioase.

Acrilnitrilul formează în mediu alcalin eteri și cu alcoolul polivinilic. Produsele care conțin un număr redus de grupe cianetilice sînt solubile în apă, iar prin creșterea numărului lor se formează eteri solubili în alcalii și apoi eteri solubili numai în solvenți organici. Peliculele formate după uscarea soluției sînt foarte rezistente la hidrocarburi. Eterii cianetilici ai alcoolului polivinilic pot servi la ancolarea fibrelor.

Cianetilarea în fază heterogenă se practică în cazul tratării fibrelor ca atare. Pentru cianetilarea bumbacului există două metode principale. La metoda discontinuă se introduc în vasul de reacție, pentru fiecare parte de celuloză, 0,83 părți soluție apoasă de NaOH, 6,6 părți nitril acrilic și 1,0 părți dintr-un agent de umectare. Reacția are loc întîi la 25, apoi la 38°C, timp de 20, respectiv 30 min. Apoi reacția este oprită cu un adaos de acid fosforic și nitrilul acrilic în exces se recuperează prin spălare în contracurent și distilare.

La a doua metodă, bumbacul trece încontinuu printr-o soluție de NaOH 6% și este expus apoi timp de 3,5 min, la vapori de nitril acrilic, la 72°C.

O problemă serioasă o constituie pierderea de acrilnitril care are loc din cauza reacțiilor secundare. S-a constatat recent că aceste pierderi pot fi micșorate foarte mult prin adăugarea unor săruri, care cauzează umflarea celulozei și influențînd astfel viteza reacției. Sărurile cele mai eficace pentru acest scop sînt tiocianura și iodura de sodiu.

Fibrele de bumbac parțial cianetilate se cunosc sub denumirea de Azoton, avînd un conținut de circa 3,8% azot. Această fibră este rezistentă la microorganisme și la mucegai; are o stabilitate termică mare atît în atmosferă uscată cît și umedă, rezistă bine la acizi organici și minerali, este mai hidrofobă decît bumbacul inițial, se vopsește mai bine și poate fi vopsită și cu coloranți acizi și de dispersie etc.

Avînd în vedere faptul că lîna conține grupe aminice, amidice și disulfurice, era firesc ca ea să reacționeze ușor cu nitrilul acrilic. Reacția are loc dacă grupele disulfurice sînt reduse la grupe tiolice. Cianetilarea lînei poate fi efectuată prin tratarea cu o soluție de 0,4% NaOH, la temperatura camerei, eliminarea excesului de alcalii, prin spălare și prin tratare cu nitril acrilic la 60°C, timp de o oră. Lîna cianetilată conține 3—4% grupe cianetilice și poate fi mai ușor vopsită decît lîna netratată.

Nitrilul acrilic poate fi polimerizat în interiorul fibrelor de viscoză sau de lînă. Fibrele se impregnează întîi într-o soluție de sulfat fero-amoniacal, se usucă și se tratează cu apă oxigenată și nitril acrilic. Polimerizarea nitrilului acrilic este inițiată de radicalii liberi formați conform reacției:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\cdot}OH$$

Lîna care conține circa 20% poliacrilnitril este nesifonabilă, are o rezistență la uzură cu 20% mărită, este mai rezistentă la solvenți și mai hidrofobă.

Dispersiile apoase ale copolimerilor butadien-acril nitrilici au găsit o utilizare multiplă în industria textilă, în special pentru ancolare și finisaj. Prin adăugarea acestor emulsii la apretele ureeo-formaldehidice se obține o nesifonabilizare, o rezistență la uzură și la purtare mai bună a țesăturilor, fără a influența nefavorabil nici efectul de nesifonabilizare, nici stabilitatea dimensională. La ancolaj, aceste dispersii se întrebuințează sub formă de adaos la amidon, sau la amidonul modificat.

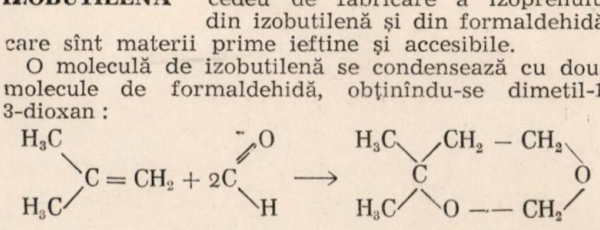
Nitrilul acrilic se polimerizează ușor, formîndu-se poliacrilnitril. Molecula acestuia nu are o formă atît de regulată ca a nylonului sau a terilenei. Nu se dizolvă decît în solvenți puternic polari, ca de exemplu: dimetilformamida, carbonat de etilen, lactone, α-pirolidina, caprolactama etc., precum și în soluțiile concentrate ale unor săruri anorganice (tiocianură de sodiu, bromură de litiu etc.). Soluțiile în solvenți organici pot fi folosite la filare.

Pentru înlăturarea anumitor dezavantaje, fibrele comerciale conțin 80—90% acrilnitril și un copolimer. Paralel cu creșterea conținutului copolimerului în acrilnitril, acesta devine mai ușor solubil în solvenți organici obișnuiți. Astfel, fibra dynal, care conține 40% nitrilacrilic și 60% clorură de vinil, este solubilă în acetonă.

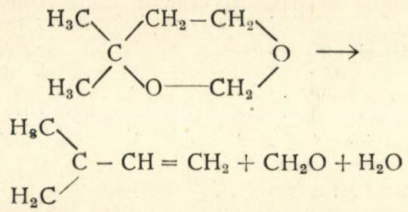
O proprietate foarte importantă a fibrelor acrilnitrilice este rezistența lor la intemperii și, în special la razele solare. Aceste fibre au un tușeu cald, lînos, o rezilință bună, rezistență la agenți chimici, la microorganisme, insecte etc. Dacă fibrele acrilnitrilice se încălzesc la 60°C, se etirează și apoi se răcesc în stare etirată, ele se vor contracta din nou la încălzire, revenind la lungimea lor inițială. Dacă aceste fibre sînt țesute împreună cu fibre netratate și apoi încălzite, din cauza contracției rezultă o țesătură similară lînii. Amestecuri din 20% bumbac și 80% fibre acrilnitrilice, sau 30% viscoză și 70% fibre acrilice pot fi spălate și purtate fără a fi călcate. Prin dezvoltarea noilor metode, vopsirea fibrelor acrilnitrilice nu comportă nici o dificultate. 09—4—013

IZOPREN DIN IZOBUTILENĂ A fost pus la punct un nou procedeu de fabricare a izoprenului din izobutilenă și din formaldehidă, care sînt materii prime ieftine și accesibile.

O moleculă de izobutilenă se condensează cu două molecule de formaldehidă, obținîndu-se dimetil-1, 3-dioxan:



care apoi prin scindare de apă şi de formaldehidă, se transformă în izopren :



Procedeul de mai sus a fost încercat într-o staţie experimentală, avînd o capacitate de 1 600 t/an.

La obţinerea unei cantităţi de 1 kg izopren se consumă următoarele cantităţi de materii prime şi utilităţi :

1,47 kg metanol (din care se obţine formaldehida), 2,2 kg izobutilenă, 48,2 kg abur de 21 at, 970 kg apă de răcire, 0,4 kWh curent electric şi 0,56 kg combustibil.

Ca produs secundar se obţine o cantitate de 0,5 kg alcooli şi dioli din seria C^4 şi C^5. 09—7—014

O NOUĂ METODĂ DE VOPSIRE A FIBRELOR CELULOZICE Bumbacul poate fi aceto-acetilat cu ajutorul dicetenei, folosind drept catalizator acid sulfuric, sau acetat de sodiu anhidru, într-un amestec de hexan şi benzen. Sărurile diazo reacţionează cu grupa $—CH_2—$ din radicalul aceto-acetil şi se formează coloranţi fixaţi direct pe fibră. Se obţin nuanţe galbene şi roşii. În mediu amoniacal, sărurile de diazoniu reacţionează cu formare de formazane, care dau compuşi complecşi coloraţi de acetat de cupru, nichel sau colbalt. Se obţin mai ales nuanţe maro, avînd rezistenţe bune la lumină şi la spălare. Complexul obţinut din celuloză aceto-acetilată, acid antranilic diazotat şi ioni de nichel bivalent are o culoare verde-gălbuie strălucitoare. 09—4—015

Probleme diverse

APARAT DE LABORATOR PENTRU CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ Cromatografia în fază de vapori, pentru analiza calitativă şi cantitativă a amestecurilor de gaze şi vapori, se situează în fruntea metodelor de analizare pentru această categorie de analize, prin simplitatea, sensibilitatea şi domeniul larg de aplicare.

Ca aplicaţia cea mai curentă în industrie a acestei metode se menţionează analizarea amestecurilor de hidrocarburi.

Analiza cromatografică în fază de vapori este bazată pe faptul că diferitele componente ale unui amestec de gaze şi vapori sînt frînate în mod diferit cînd sînt trecute printr-o coloană cu substanţe adsorbante. Proba introdusă sub forma unei bule gazoase unice se divizează în timpul traversării coloanei în componentele sale, datorită vitezei diferite de înaintare a fiecărei substanţe ; componentele apar distinct la ieşirea coloanei, eşalonate în timp. Un sistem detector, etalonat, sezisează natura şi cantitatea componentelor.

Se utilizează două procedee pentru analiza cromatografică, după substanţele de analizat : procedeul prin adsorbţie şi procedeul prin partiţie. În ambele procedee se pot utiliza două tehnici : analiza prin eluţie şi cea prin deplasare. În prima tehnică, proba este antrenată de către un „gaz purtător" ; în a doua, componentele probei sînt deplasate prin introducerea unei substanţe mai puternic adsorbante.

Ansamblul aparatului pentru analiza cromatografică se compune din : un rezervor de „gaz purtător" comprimat (heliu, azot, hidrogen, gaz carbonic) cu organele de reglare a debitului, un introducător de probă, coloanele cromatografice, un detector, o capcană cu aer sau azot lichid.

Coloanele cromatografice au diametrul de 5—10 mm şi lungimea de circa 1 m pentru procedeul prin adsorbţie şi cîţiva metri pentru procedeul prin partiţie. În primul caz, adsorbantul este constituit din granule de cărbune activ sau gel de siliciu sau alumină ; în al doilea caz, din cărămidă refractară pulverizată, impregnată cu ulei de siliconi sau parafină sau alte lichide speciale.

Dispozitivul detector se bazează pe conductibilitatea termică diferită a substanţelor şi măsoară aceasta prin variaţia rezistenţei unui fir metalic încălzit, montat într-un circuit electric în punte urmat de un amplificator electronic şi un înregistrator sau indicator. Indicaţia este funcţie de cantitatea componentei respective la ieşirea coloanei. Pentru detectare, în diverse construcţii se utilizează, de asemenea :

— metoda prin adsorbţie, în care se măsoară cu un termocuplu căldura de adsorbţie a componentei prin cărbune activ ;

— metoda prin absorbţia razelor β ;

— metoda sonică bazată pe viteza diferită a sunetului, după natura gazului ;

— metoda prin măsurarea tensiunii electrice de descărcare în gaze la persiune joasă, şi altele.

Se pot măsura cantităţi de vapori de 10^{15}—10 g.

În continuare se descriu părţile componente ale unui asemenea aparat. Performanţele acestuia sînt :

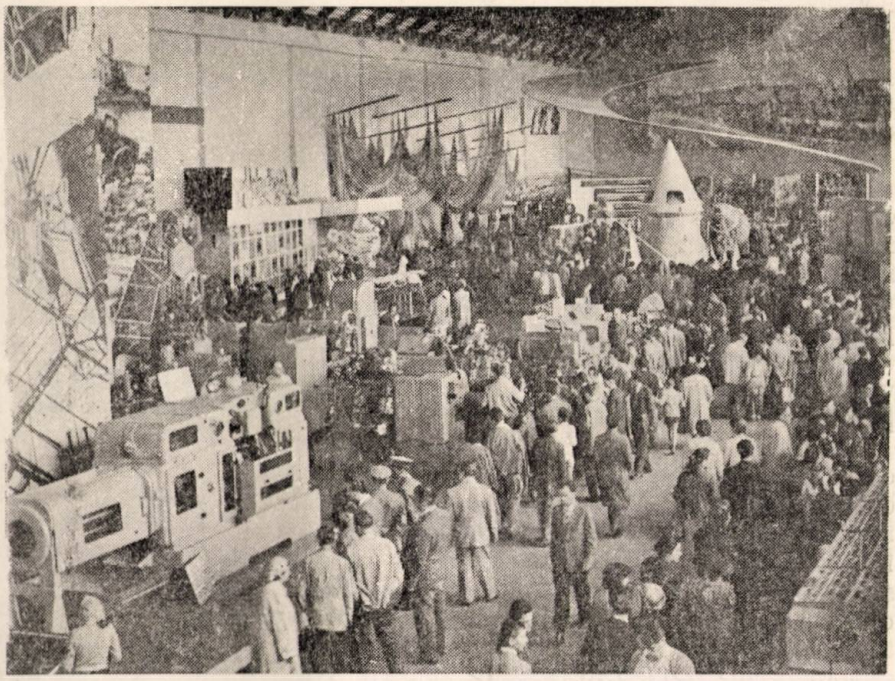
Cantitatea de fluid pentru probă : lichide 1—10 mm^3 gaze 500—5 000 mm^3. Precizia : lichide 4%, gaze 2%.

09—4—003

EXPOZIŢIA U. R. S. S. – BUCUREŞTI 1960

Aproape un milion de oameni ai muncii din ţară şi capitală au vizitat Expoziţia Sovietică organizată în lunile iunie—iulie 1960 în pavilionul din parcul de odihnă şi cultură „I. V. Stalin" din Bucureşti.

Acest fapt este explicabil şi justificat : o serie de exponate reprezentate aici au primit distincţii şi premii la Expoziţia de la Bruxelles şi au stîrnit admiraţia specialiştilor şi vizitatorilor de la Colisseum din New-York. În mod deosebit pentru specialiştii tehnicieni obişnuiţi să pătrundă cu privirea prin carcasele aparatelor sau ale maşinilor, exponatele prezentate au oferit nu numai o deplină satisfacţie tehnico-estetică, dar ele au arătat în plus căile de strălucită dezvoltare a tehnicii şi a perfecţiunii industriale în U.R.S.S.



Luînd spre pildă problema controlului diverselor procese de producţie în cadrul expoziţiei s-au prezentat numeroase şi diferite aparate de măsură şi control automate de înaltă eficacitate şi preciziune. Este vorba de o multitudine de manometre, manometre diferenţiale cu membrană, vacuumetre, punţi electrice automate, dispozitive automate de determinare a temperaturii în mai multe puncte, aparatură pentru reglarea proceselor termotehnice etc.

Tot în această categorie s-ar putea introduce şi aparatele de măsură şi control din domeniul izotopilor, cum sînt contoarele, detectori de radiaţii gama, diferite tipuri de indicatori pentru radiaţii etc.

Din varietatea acestor aparate a rezultat elocvent importanţa pe care tehnica sovietică o dă controlului minuţios al proceselor de producţie şi posibilităţile largi pe care industria sovietică le are în automatizarea proceselor industriale, putînd folosi întreaga gamă a acestor aparate.

Trecînd la grupul de maşini-unelte s-a remarcat bogata sa prezentare. Ies, desigur, în evidenţă strungul revolver automat cu comandă program, strungul automat orizontal, maşinile automate pentru prelucrare de axe cotite, precum şi numeroase alte mecanisme. Din cercetarea acestora se desprinde tendinţa generală a industriei sovietice — automatizarea.

Standul industriei optice sovietice a fost reprezentat în mod deosebit. Începînd de la diferitele aparate de fotografiat (Kiev, Leningrad, Zorki etc.), trecînd printr-o gamă bogată de microscoape, refractometre, nefelometre, interferometre, colorimetre, spectrofotometre automate etc., cu raze infraroşii şi ajungînd la aparatele de proiecţie universale, aparatele de filmat micro şi la fotoregistratorul cu filmare super-rapidă (2,5 milioane cadre pe secundă), vizitatorul îşi poate face o imagine a uriaşului progres înregistrat în ultimii ani de industria optică sovietică. O caracteristică generală a acestor aparate este fineţea de execuţie şi finisajul lor deosebit, care satisfac ochiul cel mai pretenţios.

O mică machetă reprezintă ingenioasa idee de montare a rezervoarelor petroliere prin semifabricate în rulouri. Metoda este interesantă, economică şi aplicată pe scară largă în U.R.S.S. în construcţia noilor rezervoare din apropierea rafinăriilor.

Au atras în mod deosebit atenţia machetele motonavelor cu aripi portante „Meteor" şi „Racheta", care deservesc transportul pasagerilor pe marile fluvii. De remarcat este viteza pe care o pot realiza aceste vase (70—80 km/h) şi numărul mare de pasageri

pe care îl pot transporta („Meteor" 150 pasageri).

Standul de instrumente chirurgicale a oferit vizitatorului cîteva piese de o execuţie excepţională. Este cazul mesei chirurgicale — o combinaţie fericită între oţel cromat şi plexiglas — acţionată numai prin butoane.

Trecînd mai departe prin faţa exponatelor ce reprezintă bunurile de larg consum, s-au remarcat noile tipuri de frigidere, aparate de radio, magnetofoane şi televizoare. Noul televizor „Temp 7", aparatul cu magnetofon „Neringa", aparatul de radio „Festival" cu scală portabilă, sînt numai cîteva dintre ultimele noutăţi ale industriei aparatelor de radio pe care ni le prezintă expoziţia.

Ceea ce a entuziasmat şi a atras în mod deosebit pe orice vizitator este podiumul pe care sînt montate machetele sateliţilor artificiali lansaţi de U.R.S.S., precum şi macheta în mărime naturală a ultimei trepte a rachetei cosmice, a primei rachete spre lună, precum şi fanioanele care au atins luna.

Acestea sînt mărturii impresionante şi elocvente ale uriaşului progres în ştiinţă şi tehnică pe care l-a realizat U.R.S.S.

Platourile din jurul expoziţiei sînt ocupate de exponate ce reprezintă realizări din industria minieră, petroliferă şi îndeosebi de maşini agricole de diferite tipuri. Astfel, întîlnim vestitul turbobur care a produs senzaţie în ţările capitaliste, inclusiv S.U.A., care s-au grăbit să cumpere brevetul, diferite tipuri de combine, tractoare, maşini universale pentru grădinărit, maşini pentru tăiat sfeclă, noile tipuri de autocamioane, excavatoare etc.

Noile limuzine sovietice „Craika" şi „ZIN 111" au stîrnit curiozitatea şi admiraţia vizitatorilor prin profilul lor aerodinamic, fineţea de execuţie şi viteza pe care o pot atinge.

Este foarte greu să se înfăţişeze ce este mai important într-o astfel de expoziţie. Important este totul şi de aceea, totul ar trebui văzut cu deosebită atenţie. Dar deosebit de important este faptul că aceste minunate lucruri sînt realizate într-o ţară socialistă, într-o ţară în care progresul tehnic este pus în slujba omului, a cărui aspiraţie supremă este pacea.

Şi pe lîngă uriaşul progres tehnic, aceasta este semnificaţia şi impresia cea mai puternică pe care o primeşti şi o păstrezi — ca pe un dar — al minunatei expoziţii din parcul „I. V. Stalin".

NOUTĂŢI LA STANDURILE INDUSTRIEI UŞOARE A R.D.G. DE LA TÎRGUL DE TOAMNĂ, LEIPZIG 1960

Întreprinderile de export ale R. D. Germane vor prezenta la Tîrgul de toamnă din Leipzig un sortiment interesant de produse ale industriei uşoare.

Pavilionul de 1 000 m^2 consacrat maselor plastice şi fibrelor sintetice va prezenta o gamă bogată de produse de uz casnic din material plastic. Centrul de greutate al exponatelor R.D.G. îl constituie produsele textile şi confecţii din ţesături de bumbac. Se prezintă o gamă largă de modele pentru sezonul de primăvară şi vară 1961. În cadrul Tîrgului se va organiza o perioadă a modei „Festivalul celor mai frumoase modele de confecţii", precum şi un stand cu echipament pentru concediu, sporturi nautice şi turism.

O serie de noutăţi interesante se prezintă şi la standurile de încălţăminte, marochinerie, bijuterii, ceasornice şi cosmetică.

Dintre exponatele industriei de mobilă se remarcă garniturile pentru bucătării mici.

Printre noutăţile articolelor de uz gospodăresc atrag atenţia aparatul cu gaz pentru încălzitul apei şi agregatele pentru maşinile de uz casnic.

O serie de noutăţi vor fi expuse la standul de jucării şi articole pentru copii, precum şi la standul de instrumente muzicale, care prezintă noi tipuri de piane, orgi electrice şi acordeoane perfecţionate.

Cu un sortiment bogat de modele noi se prezintă firmele producătoare de automobile, motociclete, bărci cu motor, maşini de scris, maşini de cusut, aparate fotografice şi alte aparate optice de precizie, aparate de radio, televizoare, pick-upuri, precum şi frigidere pentru uz casnic şi industrial.

Mari întreprinderi ca uzina de maşini de scris VEB Optima-Erfurt, uzina de aparataj fotografic şi cinematografic din Dresda, uzinele VEB Rafena-Radebeul, şantierul iahturi din Berlin, uzina de automobile din Eisenach etc., prezintă în cadrul Tîrgului de toamnă o serie de produse perfecţionate, precum şi tipuri noi de maşini şi aparate, care se vor impune atenţiei cercurilor comerciale interesate.

CALCULATOR ELECTRIC PENTRU EVALUAREA SPECTROGRAMELOR DE EMISIE

Analiza spectrochimică se bazează pe faptul că vaporii incandescenţi ai elementelor emit radiaţii cu o compoziţie spectrală caracteristică. Vaporii materialului de analizat, care constituie sursa de radiaţii, sînt produşi în general cu ajutorul unui arc electric sau al unor descărcări de scînteie. Din spectrul fotografiat, prin examinarea înegririi liniilor caracteristice elementelor, se pot trage concluzii asupra cantităţilor lor foarte mici, prezente în proba de material.

Evaluarea cantitativă a spectrogramelor, adică seriile de operaţii matematice, cu ajutorul cărora poate fi determinat un conţinut necunoscut dintr-un element din datele măsurate ale imaginii, implică în general un timp lung şi impune o atenţie deosebită din partea analistului. Aceste operaţii de evaluare a spectrogramelor explică dificultăţile importante care apar în analizele curente din industrie, atît din punct de vedere al rapidităţii obţinerii rezultatelor cît şi din punct de vedere al valorii lor sau al numărului de analişti utilizaţi.

Bineînțeles că aceleași dificultăți se întîlnesc și în cazul analizelor spectrochimice aplicate în scopul unor cercetări teoretice, deoarece în stadiul actual al dezvoltării acestei metode, rezultatele sigure nu se pot stabili decît pe baza unui număr mare de date.

Cu ajutorul aparatelor de calcul pentru spectrograme, cunoscute pînă acum, se pot controla exclusiv mecanic numai unele din operațiile obișnuite sau cu aparatele denumite „complete", evaluarea spectrogramelor se face prin procedee complicate, bazate pe nomograme sau curbe ridicate special și cu ajutorul unui număr mare de scări stabilite de fiecare analist.

Aparatul complet de calcul, sistem Török-Bojáki, realizat de Meovill-Budapesta și exportat prin METRIMPEX, Budapesta 62 P.O.B. 202 (fig. 1), este un aparat electric de calcul bazat pe circuite analoge, care funcționează în parte automat ; aparatul este construit special în scopul analizei spectrochimice.

Aparatul este compus dintr-o combinație de circuite analoge. Mărimile care intervin în operațiile matematice, sînt traduse electric la tensiuni, respectiv rezistențe ohmice egale ca valoare numerică. Transmisia unor mărimi între două circuite este asigurată prin compensația realizată în cele mai multe cazuri automat, prin servomecanisme ; acest procedeu mărește rapiditatea operațiilor și îi asigură exactitatea. Astfel, de exemplu, unitățile automate de memorizare stabilesc valorile intermediare în tot timpul necesar impus de calculele ulterioare.

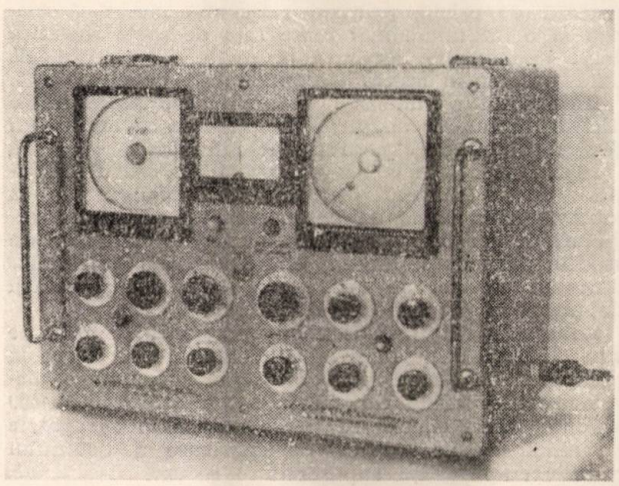


Fig. 1.

O proprietate specială a aparatului este faptul că parametri necesari unei singure analize reprezintă valori medii a mai multor măsurători, stabilite printr-o unitate de calcul care funcționează automat.

Pentru un calcul complet sînt necesare, după natura analizei, un număr de patru, respectiv șase, constante ; trei, respectiv 4, din aceste constante au valori cunoscute din tabele și se pot fixa pe o scară potrivită. Dispariția uneia, respectiv a două, din aceste constante corespunde automat la măsurătorile de curent.

Evaluarea unei serii de analize este realizată de aparat prin intermediul constantelor în așa fel încît rezultatele unei singure măsurători se găsesc într-o ordine logică pe scara S în partea superioară din dreapta a panoului (fig. 1), iar rezultatul final este citit pe scara $C/\Delta Y$.

Cu ajutorul aparatului se pot face cele mai complicate calcule în același timp cu fotometrarea liniilor spectrale. Operatorul fotometrului dictează unul după altul rezultatele măsurătorii unui ajutor care manipulează aparatul de calcul și care le trece succesiv pe scara S, comandă operațiile ulterioare și înregistrează rezultatul final după fiecare serie de măsurători.

În cazul unei serii de analize cu 100 componenți, se atinge o economie de timp de 1—6 ore de lucru, față de metodele vechi de evaluare, după dificultățile probei de analiză.

Cu ajutorul noului aparat, calculul complet al seriei de analize menționate poate fi dus la bun sfîrșit în aproximativ 15—30 minute, concomitent cu fotometrarea.

Metoda de lucru nu impune însă o atenție specială și astfel nu obosește analistul. Pe de altă parte, metoda nu conține mai multe surse de erori posibile decît metodele cunoscute.

Capacitatea de lucru a aparatului este suficientă pentru a satisface calculul spectrogramelor în laboratoare cu mai multe spectografe.

Introducerea acestor metode este în special indicată la analizele curente ale produselor industriale unde rapiditatea, reducerea numărului de analiști și eliminarea erorilor asigură avantaje economice importante.

BALANȚĂ DE PRECIZIE CU UN SINGUR TALER TIP 707 CU INCĂRCARE MECANICĂ PENTRU GREUTĂȚI MAXIME DE CÎNTĂRIRE DE 200 g UTILIZATE ÎN CÎNTĂRIRI RAPIDE ȘI ÎN SERIE DE ORICE GEN

Această balanță reprezintă un produs de vîrf în domeniul construcției balanțelor de precizie, constituind rezultatul unei experiențe de decenii.

Balanța, produsă de VEB Oschatzer Waagenfabrik, Dresden este prevăzută cu amortizor preumatic și dispozitiv de proiecție pentru citirea greutăților pînă la 10 mg. Cuțitele și suporturile plane sînt confecționate din agat, șlefuite și fin polisate. Pentru protejarea cuțitelor s-a prevăzut un opritor paralel dublu. Sensibilitatea balanței este de 0,1 mg. Prin adoptarea unei scări auxiliare, se pot efectua citiri de 0,1 mg. Cutia metalică și placa-suport (din metal ușor) sînt lăcuite cu un lac special.

Acest tip de balanță satisface pe de deplin cerința modernă a unor cîntăriri comode și rapide. Pentru cîntărire nu se utilizează greutățile mici uzuale, deoarece în balanță s-a montat un set complet din aceste greutăți. Printr-o dispoziție separată a talerului, care servește la recepționarea materialului de cîntărit, întregul mecanism de cîntărire rămîne întotdeauna închis.

Greutățile mici sînt acționate prin butoane de cuplare dispuse ca în contoare. Toate aceste butoane (cu excepția celeia a ultimei zecimale) pot fi manevrate numai cînd balanța este oprită. Acest mod de construcție asigură eliminarea eficace a încărcării sau a descărcării balanței în timpul cîntăririi. Încărcarea greutăților mici se face prin decuplarea balanței (punere în poziția de cîntărire). În acest moment, pîrghia se mai află încă în poziția de repaos. Această dispoziție are drept efect o protejare maximă a greutăților și mecanismului de cîntărire.

Aceasta se efectuează după o prealabilă cîntărire a probei pe un alt cîntar. Apoi proba se așază pe talerul balanței de precizie și cu ajutorul butoanelor de cuplare se fixează la greutatea indicată de precîntărire. Dacă proba este prea grea, linia indicatoare se deplasează în jos. Deoarece ultima zeci-

mală a dispozitivului de cuplare nu se poate determina în cursul funcționării balanței, ultimul buton de cuplare poate fi rotit pînă cînd linia indicatoare se deplasează din nou în sus și se oprește pe scală. Anihilarea rezultatului cîntăririi se face cu ajutorul unei manete de zero, fixată în spatele butoanelor de cuplare, ceea ce elimină necesitatea readucerii fiecărui buton în poziția de zero. În timpul cîntăririi, maneta de zero este fixată, astfel încît nu se poate produce anihilarea.

Balanța de precizie ultramodernă tip 707 își găsește utilizare în orice laborator, de exemplu în combinatele metalurgice, în industria alimentară etc., deci în întreprinderile ce efectuează controlul fabricației curente cu ajutorul analizelor. Datorită manevrării sale simple, ea poate fi deservită de oricine.

CONFERINȚA PENTRU VALORIFICAREA COMPLEXĂ A CENUȘILOR DE PIRITĂ

Recent a avut loc la Moscova conferința pentru valorificarea complexă a cenușilor de pirită, organizată de Societatea Unională de Chimie „D. I. Mendeleev", Comitetul de Stat pentru Chimie și Comitetul de Stat Stat pentru Știință și Tehnică de pe lîngă Consiliul de Miniștri al U.R.S.S. în colaborare cu Comitetul Central al Sindicatului muncitorilor din industria petrolului și chimiei.

Prof. P. M. Lukianov în cuvîntul său introductiv a subliniat avantajele economice ale valorificării complexe a cenușilor de pirită.

O atenție deosebită s-a acordat în cadrul conferinței valorificării metalurgice a cenușilor de pirită pentru extracția cuprului, zincului, cobaltului, aurului și metalelor rare, iar ca produs secundar, sulfatul de sodiu rezultat din resturile de sulf, rămase în cenușile de pirită.

O cantitate importantă de cenuși de pirită se consumă în industria cimentului. La sfîrșitul septenalului se vor consuma în această ramură industrială circa 2 milioane tone de cenuși de pirită anual. Introducerea cenușilor permite corectarea compoziției amestecului brut de ciment, mărind conținutul în fier și micșorînd modulul Al_2O_3, ceea ce duce la creșterea rezistenței mecanice și a stabilității chimice a cimentului față de coroziunea apelor mineralizate și la micșorarea degajării de căldură.

Prof. I. M. Butt a arătat că cenușile de pirită constituie un fondant, care micșorează temperatura de formare a fazei lichide și vîscozitatea ei, accelerînd procesul de sinterizare a clincherului. Astfel se poate obține din materii prime dolomitice un ciment magnezian conținînd pînă la 10% MgO.

Cenușile de pirită se utilizează, de asemenea, ca ingredienți activi — împreună cu varul și nisipul sau zgurile — pentru fabricarea materialelor de construcție autoclavizate.

Acad. P. P. Budnikov a prezentat un referat asupra posibilității de utilizare a cenușilor de pirită pentru fabricarea lianților — așa-numitelor cimenturi ferari. Ele se caracterizează prin lipsa aluminatului de calciu, printr-o rezistență mecanică mărită și o stabilitate mai mare față de apele sulfatice decît cimenturile Portland obișnuite. Conținutul de oxid de fier în aceste cimenturi este de circa 10%.

Referentul a indicat, de asemenea, posibilitatea utilizării cenușilor de pirită în amestec cu anhidritul pentru obținerea cimentului feroanhidritic.

Ing. B. M. Gladîșev a arătat în cadrul discuțiilor că la Institutul de Mine și Metalurgie de la Alcevsk și la uzina de beton armat a Trustului regional de construcții se află în curs de elaborare un studiu privind obținerea cimentului și betoanelor dintr-un amestec de var, zguri de furnal și cenuși de pirită în proporție de 15 : 70 : 15.

La o finețe de măcinare cu un reziduu de 10% pe sita de 4900 ochiuri/cm^2 și autoclavizare de 4 ore la presiunea de 7-9 at, rezistența la compresiune a pieselor confecționate din acest beton atinge 300—400 kg/cm^2. Acest ciment se poate realiza în agregatele de măcinare ale secților de fabricare a betonului celular cu investiții suplimentare reduse.

NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE

ȘTIRI DIN U. R. S. S.

Volumul lucrărilor capitale în industria chimică a crescut în anul 1959 cu 52% față de anul 1958, iar în anul acesta el va reprezenta 250% față de același an. Volumul lucrărilor de cercetare și al activității de proiectare s-a dublat aproape în ultimii doi ani.

Printre marile unități noi puse în funcțiune în cursul anului 1959 menționăm uzinele de fibre chimice de la Krasnoiarsk și Kiev, fabrica de anvelope auto de la Baku, fabrica de polietilenă de la Sverdlovsk și altele. În anul acesta în Uniunea Sovietică au fost puse în funcțiune o serie de noi întreprinderi ale industriei chimice printre care prima etapă a combinatului de fibre artificiale din Reazan, o fabrică de rețele cord în cadrul combinatului de fibre artificiale din Krasnoiarsk, noi unități pentru fabricarea anvelopelor, celulozei, maselor plastice și altele.

În primul trimestru al acestui an volumul global al producției industriei chimice a crescut cu 23,2% în comparație cu anul 1958.

*

În medicina sovietică utilizarea maselor plastice ocupă un loc din ce în ce mai important, astfel la combinatul chimic din Ohtin au fost realizate vase sanguine artificiale din polietilenă care în afară de faptul că este rezistentă, elastică și inofensivă pen-

tru om, prezintă avantajul că nu se resoarbe în ţesuturile organismului uman. De asemenea, cu ţevi din polietilenă au putut fi înlocuite şi traheea, bronhiile şi esofagul.

În chirurgia pulmonară au fost introduse cu bune rezultate bile din plexi. Proteze din mase plastice pentru faţă şi mîini confecţionate, de asemenea, din mase plastice au fost întrebuinţate cu succes de către Institutul central de Traumatologie şi Ortopedie. Răşinile acrilice sînt larg folosite în proteze dentare şi ale maxilarelor.

Pentru refacerea fracturilor în locul bandajelor cu ghips, osul rupt este lipit cu ajutorul unei mase plastice denumită ostam care se resoarbe în timp de circa 6 luni. În această perioadă ţesutul osos se reface complet.

În articulaţiile crisofemurale care îşi pierd mobilitatea, aceasta este menţinută prin îmbrăcarea capetelor oaselor cu capuşoane din mase plastice. Tot din mase plastice se produc în Uniunea Sovietică coaste, tendoane, articulaţii şi chiar cristaline de ochi.

Un alt domeniu în care masele plastice sînt folosite în medicina sovietică este cel al medicamentelor. Polivinil pirolidona realizată de către Institutul de Chimie Organică al Academiei de Ştiinţe al U.R.S.S. este folosită în tratamentul difteriei, scarlatinei şi dizenteriei întrucît neutralizează toxinele ce se produc şi se elimină repede din organism împreună cu acestea. De asemenea, polivinil pirolidona se foloseşte ca înlocuitor de plasmă în cazul unor pierderi mari de sînge.

Răşinile schimbătoare de ioni sînt folosite larg în tratamentul gastritelor şi al ulcerului stomacal precum şi în conservarea sîngelui pentru o perioadă mai îndelungată filtrînd sîngele printr-o răşină schimbătoare de ioni care reţine ionul de calciu.

În tratamentul reumatismelor şi al radiculitei se folosesc sub formă de lenjerie ţesături din polimeri sintetici care prin frecarea cu corpul în timpul purtării produc curenţi electrici cu proprietăţi curative.

Creşterea producţiei de mase plastice de peste şapte ori în cursul septenalului va deschide noi perspective pentru folosirea acestora în medicină

*

În peninsula Kamciatka geologii sovietici au identificat în ultimii ani peste 60 de zăcăminte de cărbuni de mari proporţii. Rezervele de cărbuni explorate în U.R.S.S. reprezintă în prezent peste jumătate din rezervele mondiale, fapt ce va permite să se presupună că peste douăzeci de ani producţia anuală de cărbuni a Uniunii Sovietice va atinge un miliard de tone.

Această creştere va permite o producţie corespunzătoare a produselor cocsochimice, care constituie o bază de materii prime foarte importantă pentru industria de sinteză organică.

În acest an a început exploatarea la zi a primului zăcămînt de cărbuni din Kamciatka. Dezvoltarea acestei exploatări va duce la o mai rapidă industrializare a întregii regiuni.

*

În Uzbechistan producţia de polimeri se va dezvolta în cursul septenalului pe baza celor două materii prime principale de care dispune această republică : bumbacul şi gazele naturale. În perspectivă, pentru producţia de polimeri se prevede un consum de gaze naturale de peste un miliard m^3 anual, din care se vor obţine răşini vinilice şi formaldehidice. Utilizarea ureei şi a bicarbonatului de amoniu ca adaos la hrana animalelor a dus la o serie de rezultate foarte importante din punct de vedere economic. Prin adaosul ureei în proporţie de 100—120 g zilnic sub formă de soluţie cu care s-a udat nutreţul înainte de a fi dat în consum s-a obţinut un spor de lapte de 1,2—1,6 l zilnic, spor ce a încetat vizibil odată cu oprirea suplimentului de uree. Experienţele au arătat că avantajele folosirii ureei nu constau numai în creşterea cantităţii de lapte, ci şi în sporirea greutăţii vitelor. Astfel, sporul de carne ce s-a realizat pe un lot experimental de viţei prin adaos în hrană a cîte 50 g uree zilnic, timp de 30 de zile a fost de 26 kg pe cap de animal faţă de lotul martor. La un alt lot experimental la care s-au administrat cîte 70 g uree zilnic timp de 48 zile, s-a obţinut un spor zilnic de greutate de 675 g pe cap de animal faţă de animalele martor.

În afară de uree, în colhozurile şi sovhozurile din U.R.S.S. a început să fie experimentat un alt înlocuitor pentru hrana animalelor, bicarbonatul de amoniu. Acesta fiind puţin solubil în apă, s-a administrat prin amestecare cu nutreţul. Prin administrare zilnică a 200 g bicarbonat de amoniu s-a obţinut o creştere de greutate zilnică de 820 g de cap de animal, faţă de 645 g la lotul martor, şi faţă de 835 g la un lot care s-a dat 100 g uree pe animal, zilnic.

Avantajele economice pe care le aduce bicarbonatul de amoniu ca adaos la hrana vitelor a determinat creşterea producţiei acestuia la combinatul chimic de la Lisiciensk. Utilizarea ureei şi a bicarbonatului de amoniu permite obţinerea unui spor de sute de tone de lapte în paralel cu folosirea mai raţională a nutreţului.

Valorificarea cantităților de țiței rămase în zăcăminte după epuizarea acestora cu ajutorul metodelor moderne de extracție și care ating 20—40% din rezervele inițiale de țiței a devenit posibilă prin gazeificare subterană, datorită lucrărilor efectuate de Academia de Științe a R.S.S. Azerbaidjeană. Experiențele au dovedit că se poate valorifica pe această cale peste 55% din cantitățile considerate pînă acum pierdute, obținîndu-se valoarea materiei prime pentru chimie. Primele experiențe au început pe muntele Kirmaky în apropiere de Baku prin acționarea electrotermică a straturilor de țiței epuizate. Cu ajutorul curentului electric introdus în strat se creează o zonă de temperatură ridicată în care se introduce aer. Prin combustie sînt degajate gaze, care în afara valorificării lor, creează în strat o puternică presiune care împinge țițeiul la suprafață.

*

La conferința unională a heliotehnicienilor, care a avut loc în primul semestru al acestui an la Taşkent, a fost examinat proiectul unui nou prototip de instalație solară, care folosește pentru ecranul de recepție mase plastice în locul vechiilor oglinzi de sticlă. Această modificare permite obținerea unui randament de 40%. O asemenea instalație, în greutate de 42 kg, produce 150 l apă fierbinte în 24 ore, cu ajutorul razelor solare.

Pînă în anul 1980 se prevede construirea unor instalații solare cu o suprafață totală de recepție a ecranelor de peste 60 milioane m^2, care va permite realizarea unei economii anuale de peste 14 milioane tone combustibili.

*

In agricultura sovietică, masele plastice sînt utilizate pe scară din ce în ce mai largă sub formele cele mai variate.

Astfel, pentru fixarea nisipurilor mișcătoare de pe țărmul Mării Baltice s-a folosit poliacrilamida, care a acoperit terenul cu o peliculă subțire, permeabilă pentru apă și care a permis creșterea ierbii și chiar încolțirea semințelor de pin. Poliacrilamida nu numai că fixează solul, dar constituie pentru plantele ce se dezvoltă un îngrășămînt azotos.

Pentru construcția numeroaselor tipuri de mașini agricole necesare variatelor operații mecanizate folosite în agricultura sovietică, oamenii de știință sovietici au realizat o nouă masă plastică, denumită „Anida", din care se fabrică piese foarte rezistente și durabile.

Pentru construirea de utilaje electrotehnice de dimensiuni mici și de greutate redusă, necesare agriculturii, industria electrotehnică folosește siliconi.

Pentru irigații se folosesc, fie canale căptușite cu foi de polietilenă, care împiedică pierderile de apă prin infiltrație, fie conducte de polietilenă armate cu fibre de sticlă.

Tot din mase plastice se confecționează șine pentru vagonete și chiar carcasele acestora pentru transportul paielor și al nutrețului, corpul tocătoarelor de nutret și paie, adăpătoare automate pentru vite etc.

Foile de polietilenă permit extinderea rapidă a suprafețelor de sol acoperite, fără cheltuielile pe care le implica construirea de sere și răsadnițe, întrucît cu ajutorul acestora pot fi acoperite cîmpuri întregi fără să fie nevoie de vreo construcție specială. Peliculele de rășini poliamidice transparente pentru spectrul vizibil al luminii solare și pentru razele ultraviolete nu permit trecerea razelor infraroșii, fapt ce asigură păstrarea căldurii în timpul nopții, creînd sub peliculă o microclimă deosebită, în care se păstrează umiditatea solului. Aceste pelicule, larg răspîndite în legumicultură, permit chiar în condiții climatice dure, cum ar fi cele din regiunea Mării Baltice, să se obțină trei recolte de vară la roșii și castraveți.

Foile de polietilenă salvează plantele și împotriva înghețului; ele împiedică contracția boabelor reducîndu-se procentul de putrezire și de îmbolnăvire a acestora, permițînd astfel creșterea recoltei cu circa o treime.

O masă plastică sub formă de emulsie, de culoare neagră, aplicată în jurul tulpinei plantelor, formează pe sol o peliculă foarte subțire, care nu numai că împiedică dezvoltarea buruienilor din cauza lipsei de lumină, dar micșorează evaporarea umidității din sol și reduce cheltuielile de irigație.

Din foi de polietilenă s-au construit clădiri provizorii foarte utile și al căror volum este extrem de redus în stare nemontată, ca: șoproane pentru vite pe pășuni, silozuri, magazii provizorii pentru păstratul recoltelor pe cîmp, precum și ambalaje pentru produse agroalimentare, începînd cu bidoane pentru lapte și vin, saci pentru semințe și butași, pungi și cutii etc.

RECENZII

EM. A. BRATU: **Operaţii şi utilaje în industria chimică,** vol. I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Interesul crescînd pentru studiul ingineriei chimice pe baza operaţiilor unitare a determinat Editura Tehnică să înscrie în planul său pe anii 1960 şi 1961 editarea lucrării „Operaţii şi utilaje în industria chimică", în două volume.

Acest interes s-a manifestat şi în modul în care s-au epuizat lucrările cu aceeaşi tematică, tipărite de Editura Tehnică: *„Procese şi aparate principale în tehnologia chimică"* de A. G. Kasatkin, traducere din limba rusă, după ediţia a V-a, tipărită în anul 1953; *„Procese şi aparate în industria chimică"*, apărută în anul 1959.

Lucrarea recent apărută, elaborată de tov. prof. Dr. Em. A. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, pe baza experienţei acumulate timp de peste 20 de ani, constituie un material valoros pentru perfecţionarea şi ridicarea nivelului tehnic al inginerilor din industria noastră chimică, sector important în dezvoltarea socialistă a industriei grele.

Partea întîi pregătitoare, conţine patru capitole.

Capitolul I prezintă calculul tehnic şi reprezentarea grafică plecînd de la simplificări în calculele numerice şi indicaţii pentru alegerea modului la construirea diagramelor pînă la integrarea, diferenţierea grafică şi planimetrarea suprafeţelor diagramelor trasate de aparate înregistratoare.

Se dau indicaţii de folosire al triunghiului lui Gibbs pentru amestecuri ternare. Graficele de calcul ocupă un loc însemnat: nomograme cu scări funcţionale paralele simple şi pentru mai mult de trei variabile, nomograme cu scară oblică, nomograme cu două scări funcţionale drepte şi paralele şi o scară funcţională curbă şi de tipul cu toate trei scări funcţionale curbe (pag. 49—57).

Corelarea rezultatelor experimentale (trasarea curbei sau determinarea ecuaţiei de interdependenţă a mărimilor) este pe larg discutată, începînd de la enumerarea tipurilor de funcţii simple pentru formulele empirice, rectificarea curbelor prin schimbarea sistemului de coordonate şi metode de determinare a coeficienţilor formulelor empirice, (algebrică directă, interpolare parabolică, metoda celor mai mici patrate).

Capitolul al II-lea se ocupă de analiza dimensională şi similitudine. După ce se definesc mărimile şi unităţile de măsură sînt prezentate principalele sisteme de unităţi de măsură: CGS; MKS, MKfS; FPS; o tabelă (pag. 76—77) permite să se urmărească corespondenţa între mărimile diverselor sisteme.

Analiza dimensională arată trecerea de la un sistem de unităţi la altul, verificarea ecuaţiilor pe baza omogenităţii dimensionale şi stabilirea formei generale a ecuaţiilor fizice.

Similitudinea (geometrică, a materialelor şi dinamică) între modelul studiat şi alt sistem şi invarianţii de similitudine simplecşi, precum şi cei formaţi din grupe nedimensionale formînd împreună criteriile de similitudine — care stau la baza rezolvării multor probleme de proiectare — au fost trecute în revistă şi capătă o lămurire mai largă prin aplicaţiile de la capitolul al V-lea (pag. 232—236) la curgerea fluidelor.

Capitolul al III-lea se ocupă de bilanţul materialelor. După ce se face deosebirea dintre procese continue şi intermitente, dintre regim staţionar şi nestaţionar, se fac consideraţii asupra circulaţiei materialelor arătîndu-se modul de întocmire a bilanţului de materiale.

În acest scop se reamintesc modurile de definire a concentraţiei soluţiilor, relaţiile gazelor ideale aplicate gazelor reale, amestecurile de gaze şi legile ce le guvernează, tensiunile de vapori, redîndu-se şi ecuaţia unică elaborată de autor pentru presiunea de vapori (pag. 128—129). Tot la acest capitol sînt tratate probleme de amestec (binare şi ternare).

Capitolul al IV-lea dă indicaţii privind bilanţul energiilor insistînd asupra bilanţului termic, făcînd consideraţii mai ample asupra căldurilor sensibile şi a celor latente, asupra entalpiei, a căldurilor de reacţie precum şi asupra lucrului mecanic şi schimbările de stare, izocore, izobare, izoterme, adiabatice şi politrope.

Această parte este utilă în special pentru îmbunătăţirea unor cunoştinţe fundamentale, folosite curent în capitolele următoare.

Partea a doua privind operaţii hidrodinamice începe cu curgerea fluidelor (cap. V).

Presiunea hidrostatică este ilustrată prin numeroase tipuri de manometre, indicatoare de nivel şi densitate.

Dinamica fluidelor conţine consideraţii asupra viscozităţii lichidelor şi asupra regimului de curgere, ajungînd la ecuaţiile fundamentale ale hidrodinamicii. Măsurarea fluidelor în curgere, prin diafragme, ajutaje, tuburi Venturi, Riesenfeld şi Pitot, debitmetre, rotametre, citometre şi contoare este un subcapitol clar, expus deosebit de util inginerului chimist.

Capitolul al VI-lea privind conductele de transport a fluidelor începe cu o expunere asupra standardizării conductelor, norme pentru stabilirea traseului şi a diametrului optim. O tabelă de viteze recomandate (pag. 284) va fi des folosită, ca şi tabelele privind materialele pentru conducte (pag. 291—293).

Capitolul al VII-lea se ocupă de pompele pentru lichide, de la sifoane, montejusuri, pulsometre, pompe Mammut, injectoare şi ejectoare, pînă la pompe cu piston, pompe diferenţiale cu membrană, pompe centrifuge şi dispozitive rotative diverse.

Capitolul al VIII-lea tratează pompele de gaze de la compresoare şi ventilatoare pînă la turbocompresoare şi suflante cu dispozitive rotative.

Capitolul al IX-lea se ocupă de pompe de vid. După ce descrie pe scurt o serie de tipuri uzuale, autorul dă indicaţii practice asupra alegerii tipului de pompă şi asupra detectării neetanşeităţilor, care vor fi apreciate de tehnicieni.

Capitolul al X-lea tratează amestecarea, descriind agitatoarele cu aer sau abur, agitatoarele cu recircularea lichidului, amestecătoarele cu braţe (tabela de la pag. 371—372 este deosebit de utilă) amestecătoare cu elice pentru care nomograma de la pag. 376 va fi aplicată des în practică, agitatoare centrifuge, amestecătoare cu tambur, calandre, agitatoare vibratoare etc. Capitolul se încheie cu tabele şi indicaţii arătînd criteriile de alegere a agitatorului corespunzător anumitor condiţii date.

Partea a treia se ocupă cu separarea sistemelor eterogene. După ce face consideraţii asupra mărimii particulelor fazei disperse diametrul mediu al granulelor şi a vitezei de sedimentare (cap. XI), se ocupă cu depozitarea, transportul (transportoare cu bandă, elevatoare cu cupe, şnecuri, jgheaburi oscilante şi vibratoare, transportoare şi rigole pneumatice) şi dozarea materialelor solide în capitolul al XII-lea bogat ilustrat, ceea ce permite alegerea uşoară a tipului convenabil.

Capitolul al XIII-lea tratează mărunţirea materialelor. După ce analizează factorii de care depinde, defineşte gradul de mărunţire şi regulele pentru stabilirea energiei necesare pentru mărunţire şi descrie principalele tipuri din cele patru categorii: concasoare, granulatoare, mori fine şi mori coloidale.

Capitolul al XIV-lea se ocupă cu fracţionarea amestecurilor polidisperse. Cernerea începe cu indicaţii asupra analizei granulometrice şi descrie grătarele (fixe, cu bare mobile, cu role), ciururile (rotative, oscilante) şi sitele vibratorii — şi separarea pneumatică care ar fi meritat o tratare mai largă dată fiind tendinţa de răspîndire în tehnica modernă.

Capitolul al XV-lea tratează sedimentarea. După ce arată factorii care influenţează sedimentarea (concentraţia şi structura fazei solide, viteza de sedimentare şi tendinţa de floculare), autorul descrie principalele tipuri de decantoare şi limpezitoare.

Capitolul XI—XV sînt deopotrivă de utile şi inginerului specialist în prepararea minereurilor.

Capitolul al XVI-lea se ocupă de filtrare, începînd cu factorii care influenţează filtrarea (caracteristicile suspensiei, materialul filtrant, structura precipitatului de filtrat, grosimea stratului şi spălarea), dă o tabelă de materiale filtrante textile şi mediile la care rezistă (pag. 511) şi indicaţii practice privind mijloacele de ameliorare a filtrării. Sînt descrise apoi tipurile de filtre uzuale.

Capitolul al XVII-lea tratează teoria centrifugării şi descrie principalele tipuri de centrifugi. Tot aici sînt tratate şi hidrocicloanele care încep să fie tot mai des întrebuinţate în tehnica separării şi clasificării.

Ultimul capitol expune separarea sistemelor gazoase eterogene prin sedimentare, prin inerţie, prin centrifugare, prin umectare şi prin filtrare. Un subcapitol expune procedeele electrice de la instalaţii de laborator pînă la instalaţii industriale precum şi procedeele sonice.

Cartea se termină cu o serie de anexe. Socotim bine venită reproducerea standardelor privind fiecare capitol (pag. 603—605) Tabelele cu site A 15—A 18 (pag. 615—616) după GOST, DIN, ASTM etc. s-ar fi putut contopi într-o singură tabelă comparativă cu STAS 1 077 de la pag. 470 pentru a se vedea echivalenţele.

Tabelele cu logaritmi şi antilogaritmi cu patru zecimale ar fi fost mai uşor de utilizat reproduse într-un pliant detaşat în genul anexei Küster-ului.

Volumul II tratează operaţiile termice şi operaţiile bazate pe difuziune.

Deşi alcătuită după modelul manualelor clasice de operaţii unitare: Kasatkin, Braines, Badger şi Mc. Cabe, Brown şi colaboratorii, Coulson şi Richardson, Walker şi colaboratorii etc., lucrarea are cîteva trăsături caracteristice, proprii, printre care menţionăm:

— introducerea unei părţi pregătitoare, în care sînt sintetizate cele mai importante cunoştinţe referitoare la elementele necesare rezolvării tuturor problemelor de inginerie chimică;

— folosirea în paralel a sistemelor de unităţi de măsură MKS şi MKfS ţinîndu-se seama de rutina folosirii sistemului MKfS şi de existenţa aproape exclusivă a diagramelor şi tabelelor în sistemul MKfS;

— expunerea, într-un capitol general, la începutul fiecărei părţi, a principiilor teoretice pe care se bazează operaţiile unitare din capitolele următoare;

— exemplificarea problemelor mai des întîlnite în practică prin exerciţii, cele mai multe prezentate în formă tabelară, avînd avantajul clarităţii şi a unei prezentări ordonate a materialului.

Operaţiile unitare sînt prezentate prin *1)* definiţii, noţiuni şi ecuaţii fundamentale, *2)* analiza factorilor care influenţează operaţia, *3)* aparatele reprezentative, cu date caracteristice şi indicaţii de calcul tehnologic, *4)* criterii pentru alegerea aparatelor.

Utilizarea judicioasă a diagramelor reprezentînd variaţia unor factori în funcţie de diverşi parametri de care depind, cum şi prezentarea a numeroase date sub formă de tabele sînt o caracteristică pozitivă a lucrării. De altfel, întreaga lucrare se caracterizează printr-un stil clar şi concis, ceea ce a avut ca rezultat prezentarea unui material vast într-un volum relativ redus, a cărui consultare se face cu multă uşurinţă. Reprezentările aparatelor sînt, de asemenea, clare şi bine executate, redînd în mod corect esenţialul lor într-o lucrare de acest gen.

Fiecare capitol este însoţit de bibliografia necesară aprofundării studiului, autorul reţinînd din numărul mare al publicaţiilor pe acelea mai importante. Din trecerea în revistă a bibliografiei se desprinde o concluzie pe cît de simplă pe atît de importantă: „necunoaşterea cîtorva limbi străine este o adevărată infirmitate pentru orice inginer . . . . .“ exprimată de autor în introducerea lucrării (pag. 8), concluzie la care subscriem.

Lucrarea este utilă inginerilor chimişti din industria chimică, institute de cercetări şi de proiectare din sectorul chimic, cum şi studenţilor de la facultăţile de chimie industrială şi de mecanică, secţia utilaj chimic. Dat fiind că o mare parte din operaţiile şi utilajele descrise sînt larg răspîndite şi în industriile petrolieră, farmaceutică, alimentară, uşoară, a celulozei şi hîrtiei, lucrarea este utilă şi inginerilor din aceste sectoare. De asemenea, lucrarea oferă indicaţii folositoare inginerilor proiectanţi şi constructori ai utilajelor respective.

Apărută în condiţii grafice excepţionale, mai puţin calitatea hîrtiei, lucrarea nu trebuie să lipsească din biblioteca personală a nici unui inginer.

* * * : **Calcule şi probleme de chimie fizică,** vol. I Editura Tehnică, Bucureşti, 1959.

Numărul relativ redus de culegeri de probleme de chimie fizică conduce în principiu la o uşoară comparaţie între ele şi deci la formarea imediată a unei vederi de ansamblu asupra acestor lucrări. Pe de altă parte, o privire critică a unei singure lucrări rămîne o sarcină dificilă pentru un observator obiectiv. Nu am fi drepţi, atît cu autorii cît şi mai ales cu cititorii, dacă nu am anunţa acest fapt de la bun început. Într-adevăr, o examinare, oricît de amănunţită ar fi, nu poate acorda un calificativ definitiv de calitate a acestei lucrări: apreciem, chiar admirăm, tot ceea ce este în concordanţă cu vederile noastre şi privim cu neîncredere, chiar respingem, ceea ce nu este conform unui tipar anumit conceput de mintea noastră (mai ales dacă avem o părere foarte bună despre capacitatea personală !).

Valoarea unei lucrări de probleme se poate stabili numai prin posibilităţile de întrebuinţare cu folos de către un număr cît mai mare de cititori.

Ce poate stabili însă o simplă, dar obiectivă, recenzie? În primul rînd o comparaţie cu alte lucrări existente de acest fel şi o examinare a conţinutului, în scopul de a stabili dacă autorii şi-au atins scopul propus.

O calitate de necontestat a lucrării „Calcule şi probleme de chimie fizică“ constă în faptul de a fi prima lucrare de acest fel apărută în limba romînă; de altfel — după cum am arătat mai sus — chiar în literatura ştiinţifică mondială numărul acestor lucrări este limitat. Bibliografia lucrării epuizează într-o mare măsură lista acestor cărţi străine şi nu ne rămîne decît să mai amintim aici cîteva lucrări recente *). De altfel, tocmai apariţia unui număr mai mare de culegeri de calcule de chimie fizică în ultimii ani, faţă de intervalul 1900—1950, arată importanţa care trebuie să fie acordată acestui gen de lucrări, atît pentru învăţămîntul propriu-zis, cît şi pentru o pregătire temeinică a chimiştilor. Din această cauză credem că iniţiativa Editurii Tehnice de a publica o asemenea lucrare merită toate cuvintele de laudă, mai ales că aceasta urmează apariţiei unor alte lucrări de chimie fizică care completează, într-o oarecare măsură, literatura noastră ştiinţifică relativ săracă în acest domeniu.

Materialul dezvoltat şi exemplificat prin probleme în lucrarea Editurii Tehnice corespunde în mare cu numeroase manuale de chimie fizică recunoscute

---

* H. Fromherz, Physikalisch chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik, Weinheim, 1956.
E. Guggenheim, J. Prue, Physicochemical Calculations, Amsterdam 1956.
M. von Stackelberg, Kalorisch chemische Rechnenaufgaben, Berlin, 1952.

(dintre care citãm manualele lui Brodschi, Glasstone, Moore, Moelwyn-Hughes, Guggenheim, Mc Lewis, Mac Dougall, Zemansky, Eggerth şi în sfîrşit Chimia fizică teoretică *) ; această corespondenţă se referă atît la chestiunile discutate cît şi la nivelul de tratare.

Vol. I din „Calcule şi probleme de Chimie fizică" conţine probleme introductive în învăţarea calculelor ulterioare (calculul probabilităţilor, analiza dimensională), probleme referitoare la stările de agregare, probleme de termodinamică chimică (care continuă prin cîteva capitole şi în vol. II). Acesta, după cum se anunţă în prefaţa vol. I, conţine la rîndul său : probleme de termodinamica radiaţiilor şi a fenomenelor speciale (probabil se referă la fenomene electrice, magnetice, superficiale), probleme de teorie cuantică, relaţii între structură şi proprietăţi, electrochimie, echilibrul chimic, fenomene superficiale, cinetica chimică.

După cum se observă, materialul expus epuizează aproape complet conţinutul obişnuit al tratatelor de chimie fizică, în afară de structura atomului ; probabil că autorii au omis aceste probleme considerînd că ele intră în sfera de preocupări obişnuite fizicii. Trebuie să remarcăm însă că în literatura noastră lipsesc deocamdată probleme de acest tip (se pot găsi cîteva exemplificări în problemele lui Ghinsburg şi „Fizica atomică" a lui Spolschi).

În privinţa ordinei de expunere, autorii au adoptat ordinea obişnuită în multe tratate de chimie fizică, în mare parte comună tratatelor lui Glasstone, Moore, Erdey-Gruz Schay, Karapetianţ, Leontovici**. Alegerea acestui mod de prezentare are un dublu avantaj : permite o urmărire treptată a cursurilor de chimie fizică şi pe de altă parte permite o grupare raţională a problemelor, fără amestecarea unor mărimi necunoscute şi cunoscute. Într-adevăr, în prezentarea problemelor, Guggenheim şi Prue*** adoptă o grupare după scop : determinarea numărului lui Avogadro, energie-entalpie etc.

Bineînţeles că în aceste grupări se întîlnesc noţiuni şi mărimi din toate capitolele chimiei fizice neexplicate pentru un începător. De altfel trebuie să remarcăm că această lucrare **** conţine un număr redus de probleme (171 în total) care nu acoperă decît într-o mică măsură materialul unui tratat de chimie fizică.

Pe de altă parte ordinea aleasă de autorii „Calculelor şi problemelor" corespunde şi ordinei normale în studiul fizico-chimic al unei transformări ; se stabileşte posibilitatea termodinamică a transformării, condiţiile optime de lucru şi în sfîrşit se discută realizarea experimentală ; cinetica de reacţie urmează în mod logic termodinamicii chimice.

Tratarea capitolului de echilibru chimic după termodinamica radiaţiilor, teoria cauntică şi probabil termodinamica statistică, se explică poate prin intenţia nemărturisită a autorilor de a da o prezentare modernă acestei chestiuni atît de importante pentru chimia fizică şi în acelaşi timp de a o lega imediat de cinetica de reacţie ; autorii nu discută însă sistematizarea aleasă a materialului.

Problemele exemplifică în mare parte ecuaţiile importante ale chimiei fizice : în cele 20 capitole ale vol. I apărut, se expun probleme de ecuaţii de stare ale gazului perfect şi ale gazelor reale, probleme de teoria cinetică şi aplicaţii, probleme de starea lichidă şi curgerea fluidelor, probleme de structura cristalină, probleme de principiul întîi al termodinamicii şi aplicaţii, probleme de termochimie, mărimi parţial molare, probleme de principiul al doilea al termodinamicii, principiul al treilea al termodinamicii, termodinamica gazelor reale (calculul funcţiilor termodinamice, efectul Joule Thomson), probleme de legea gazelor, probleme de transformări de fază (ecuaţia Clausius Clapeyron, transformări de fază de ordin superior), probleme de termodinamica soluţiilor de neelectroliţi (proprietăţile soluţiilor ideale şi reale), probleme de echilibre de fază în sisteme cu mai mulţi componenţi (echilibrare de distribuţie lichid-lichid, gaz-lichid, echilibrul solid-soluţie).

Problemele prezentate permit, într-o mare măsură, întrezărirea aplicaţiilor practice sau tehnice a chestiunilor teoretice. Această caracteristică a lucrării Editurii Tehnice merită semnalată, în comparaţie cu celelalte lucrări similare străine amintite. Cartea de probleme a lui Sillén, carte care are multe puncte comune cu lucrarea examinată, nu răspunde acestui deziderat, limitîndu-se numai la date de laborator. Lucrarea lui Guggenheim şi Prue are, în această ordine de idei. defecte mari : nu se ocupă decît de cîteva tipuri de probleme, după cum am arătat mai sus, iar legătura cu aplicaţiile tehnice este cu totul inexistentă.

Bineînţeles că acceptăm acest mod de prezentare adoptat în lucrarea Editurii Tehnice, deoarece am considerat că ecuaţiile (foarte numerose) din cursurile de chimie fizică nu sînt menite să rămînă închise între filele unui tratat şi, în cel mai bun caz, să devină o simplă „baricadă" numai pentru examenele studentului !

Astfel se pot cita ca probleme legate de aplicaţii tehnice exemplul V, 15, problemele V, 14, 15, 19, exemplele XI, 7, 11, 12, 13, 14 şi chiar probleme aplicate de teoria cinetică a gazelor ca problemele VI, 17, 19, 22 etc.

O altă categorie de probleme se leagă de aplicarea simplă a ecuaţiilor de calcul asupra datelor de laborator. Cititorul învaţă modul de aplicare dar şi reţine realizarea experimentală propriu-zisă (problemele VIII, 2—13, 21 etc.).

În sfîrşit, o ultimă categorie de probleme, relativ frecvente, se referă la diferite transformări matematice ale ecuaţiilor sau chiar la definirea în diferite moduri ale mărimilor utilizate în chimia fizică. Această categorie de probleme dau lucrării în ansamblu un aspect matematic mai accentuat decît al celorlalte lucrări citate. În special, capitolul de teoria cinetică a gazelor este dezvoltat sub acest aspect mai mult decît este normal unei culegeri de probleme ; singura scuză pe care o găsim autorilor este faptul că chestiunile prezentate nu se găsesc în alte cărţi în literatura noastră şi deci autorii au fost obligaţi să introducă aceste calcule pentru a trece apoi la aplicaţiile importante ca frecvenţa de ciocnire, durata de ciocnire, energia potenţială de interacţiune etc.

Trebuie să remarcăm paragraful de relaţii dintre mărimile termodinamice (XIV, 8) ; autorii expun cele două metode pentru stabilirea acestor relaţii şi credem că ele vor fi de real folos celor care învaţă sistematic termodinamica (cu atenţia cuvenită unor erori de tipar din tabela de la pag. 307).

Pe baza acestor metode autorii îşi permit să propună exerciţii de transformări matematice ca XIV, 147—55 etc.

Trebuie să remarcăm de asemenea şi aplicarea calculelor erorilor, stabilirea unor condiţii de lucru necesare pentru atingerea unei anumite precizii de determinare experimentală (exemplele I,8, I,10). În aceeaşi ordine de idei, credem că analiza dimensională (cap. II) poate fi folositoare pentru un mare număr de cititori, atît la verificarea ecuaţiilor cît şi la stabilirea lor după cum se arată în exemplele II, 2, 3, 5, 6 şi problemele II, 1—12.

În privinţa modului de expunere a problemelor, autorii au ales calea obişnuită de expunere teoretică a mărimilor şi ecuaţiilor, urmată imediat de aplicaţiile respective. În general, partea introductivă este

* Erdey Gruz, Schay, Chimie fizică teoretică, 2 vol. Bucureşti, 1957.

** M. Leontovici, Introducere în termodinamică. Bucureşti, 1954.

*** E. Guggenheim, J. Prue, Physicochemical Calculations, Amsterdam, 1956.

**** E. Guggenheim, J. Prue, Physicochemical Calculations, Amsterdam, 1956.

suficientă şi rezolvarea problemelor decurge imediat din explicaţiile anterioare completate cu exemplele rezolvate de autori ; în cîteva cazuri rezolvarea este prea schematică şi impune cititorului un efort suplimentar, ca în cazul exemplului XI,4, care necesită, după părerea noastră, mai multe completări, atît pentru enunţ, cît şi pentru rezolvare.

În unele cazuri autorii prin întrebări forţează cititorul la eforturi mari de gîndire şi de documentare, fără să-i ofere o posibilitate de control al corectitudinii rezolvării ; de pildă exemplul XIII,8, problema XV,10, exemplul XVIII,7.

Unele probleme propuse sînt deosebit de interesante şi chiar cu riscul unui efort important din partea cititorului, au darul de a-l captiva. De exemplu, problemele XV, 8, 10, 13, 14, XVI, 6, 7, XX, 27.

În cîteva cazuri problemele propuse pot ridica însă discuţii complicate pentru un începător, lipsit de posibilităţile unei documentări complete. Aşa sînt problemele X, 3,5, XVI, 10.

În cîteva cazuri apar şi exemple care la prima vedere nu corespund locului ales de autori : de exemplu, paragraful VI, 10 şi exemplul VI, 26. Părăsirea sferei de atracţie a unui astru este o problemă interesantă şi actuală dar nu în cadrul unei culegeri de probleme de chimie fizică ; de altfel exemplul trebuia completat cu o problemă de tipul problemei propuse VI,3.

Sîntem cu totul de acord cu autorii în ceea ce priveşte importanţa chimiei „clasice" (cap. IV) şi chiar credem că autorii au supraevaluat cunoştinţele de bază ale multor studenţi şi chimişti nedefinind noţiuni fundamentale ca molul etc. Am observat deseori în pregătirea chimiştilor lipsuri de neconceput, în special în materialul fundamental al chimiei, cu toate că paginile de notiţe din facultate erau pline cu dezvoltarea unor înalte teorii.

În concluzie credem că prin cele aproape 800 probleme, dintre care peste 200 sînt rezolvate în text, care formează lucrarea „Calcule şi probleme de chimie fizică" vol. I şi cu viitorul volum anunţat, Editura Tehnică completează literatura ştiinţifică de specialitate. Lucrarea examinată se caracterizează prin prezentarea unor probleme variate care epuizează toate chestiunile esenţiale ale unui tratat modern de chimie fizică ; este demn de reţinut accentul pus pe aplicaţiile legate de tehnică ale chimiei fizice. Am putea compara această lucrare cu cea editată de Fuchs*, care în acelaşi scop conţine descrierea unui material identic, dar pe care autorii romîni l-au prezentat prin calcule şi probleme.

După părerea noastră, autorii au reuşit să prezinte o lucrare cu avantaje reale faţă de lucrările asemănătoare apărute în ultimii ani. Problemele prezentate ajută pe cititor la aplicarea matematicii în chimie, îl face să înţeleagă şi să aplice mărimile fundamentale ale chimiei fizice, îl obligă să folosească tabelele de constante în scopul unui calcul a priori sau de verificare a datelor experimentale.

Terminologia utilizată este corectă şi în conformitate cu convenţiile internaţionale, la fel şi notaţiile.

Forma utilizată este corespunzătoare : fraze scurte şi clare, dar în cîteva cazuri conciziunea stilului impune un efort suplimentar cititorului.

PETROL ŞI GAZE

Una dintre revistele tehnice cu apariţie lunară, care — prin calitatea şi nivelul articolelor — face cinste publicaţiilor ASIT, este revista „Petrol şi Gaze", care tratează cu competenţă probleme din toate sectoarele industriei petroliere, grupate pe rubrici — Geologie şi Geofizică, Fizica zăcămîntului, Foraj, Extracţie, Prelucrare, Gaze naturale, Transport şi depozitare — şi completate cu interesante note documentare, referate, recenzii de lucrări interesante, apărute atît în ţară cît şi în străinătate, cum şi cu cele mai importante noutăţi din industria mondială de petrol.

Mărturie a calităţii şi a nivelului înalt al revistei este faptul — cu care, desigur, ne mîndrim — că unele articole, în special cele în legătură cu producţia şi cu îmbunătăţirea proceselor tehnologice, au interesat pe specialiştii străini şi, ca atare, au fost nu numai menţionate, dar chiar rezumate de către revistele de specialitate din străinătate.

În anul 1959, revista „Petrol şi Gaze" a publicat nu mai puţin de 48 de astfel de articole interesante, dintre care în cele ce urmează noi vom privi retrospectiv, făcînd totodată o sumară analiză a lor, numai pe cele din domeniul „prelucrării", care — prin caracterul lor — au oarecare contingenţă cu specificul „Revistei de Chimie".

Începem, pe această linie, cu articolul inginerului A. Vlădeanu, publicat în nr. 1 şi intitulat *„Cristalizarea extractivă cu uree a unor produse petrolifere"*, în care autorul — după o descriere a metodei şi a cercetărilor întreprinse în ultimii ani — expune rezultatele experienţelor sale proprii, făcute în întreprinderea unde lucrează, folosind, ca materie primă, motorină, uleiuri distilate brute şi petrolatul dezuleiat rafinat. Aceste experienţe au dovedit că deparafinarea cu uree este aplicabilă produselor petroliere, începînd de la motorină şi pînă la uleiuri, inclusiv cerezina.

În articolul *„Dozarea arsenului în benzină"*, publicat în nr. 3 al revistei, ing. P. Ştefănescu subliniază necesitatea determinării cantităţii de arsen existente în benzinele ce urmează a fi supuse procesului de platformare, în care, folosindu-se drept catalizator platină pe suport de alumină, se riscă provocarea unui efect de otrăvire a acesteia de către arsenul prezent în benzină. Se descrie metoda aplicată pentru mineralizarea unor benzine romîneşti — metoda Denigès, modificată de ing. Ioanid. Pentru determinarea arsenului, s-a aplicat metoda lui Gutzeit-Kribiev, adaptată şi modificată de autor, în vederea posibilităţii de realizare a unei sensibilităţi cît mai mari.

Într-un alt articol publicat în nr. 4, acelaşi autor descrie o metodă aplicată la noi pentru *„Determinarea sulfului în produsele petrolifere"*. Există anumite metode, pe care autorul le menţionează în treacăt, bazate pe oxidarea sulfului la bioxid de sulf şi apoi la acid sulfuric. Prin metoda aplicată de autor, se reduce sulful la hidrogen sulfurat, ceea ce constituie unul dintre procedeele chimiei analitice pentru determinarea acestuia

Tot în nr. 4, ing. Gh. Ausländer descrie metodele şi aparatura de laborator folosite la *„Cercetarea catalizatorilor de cracare"*, în special la determinarea proprietăţilor esenţiale — activitatea şi selectivitatea. Prezintă, de asemenea, un studiu asupra comportării la regenerare a catalizatorilor dezactivaţi.

Un studiu interesant prezintă, în nr. 6, ing. M. Cosmin asupra *„Prelucrării moderne a petrolului în vederea obţinerii de materii prime pentru industria petrochimică"*, în care — trecînd în revistă unele aspecte din evoluţia industriei de prelucrare a ţiţeiului — examinează situaţia actuală şi tendinţele moderne de prelucrare, insistînd în mod deosebit asupra legăturii strînse dintre industria de prelucrare a petrolului în carburanţi şi lubrifianţi şi industria petrochimică. Se expune, ca exemplu, linia pe care s-a mers în Uniunea Sovietică pentru dezvoltarea acestei industrii.

„Sintenza catalitică a mercaptanilor pornind de la alcooli şi hidrogen sulfurat" este studiată de dr. ing. M. Constantinescu în nr. 7 al revistei. Din grupurile de metode pentru sinteză, se expune me-

* O. Fuchs, Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, vol. II din colecţia Grundlagen der Chemischen Technik, 1957.

toda în care se utilizează un catalizator de ThO_2 pe suport de piatră ponce, cu conținuturi diferite de ThO_2 (35,8—50,1%). Sînt amplu descrise în această lucrare metoda de lucru, cum și studiile efectuate cu diferiți alcooli, la diferite temperaturi și cu diferite viteze de trecere a amestecului gazos de alcool și H_2S, expunîndu-se — totodată — și metoda de purificare a produselor obținute.

Nu mai puțin interesant este articolul din nr. 11 al revistei, intitulat *„Posibilitățile de îmbunătățire a calității bitumurilor romînești pentru protecția conductelor îngropate"*, în care ing. I. Micu ia în studiu problema pusă în R.P.R., după 23 August 1944, o dată cu începerea dezvoltării rețelelor de conducte magistrale pentru transportul gazelor. Se trec în revistă lucrările începute în 1953 de către fostul Institut de cercetări petrolifere al Ministerului Industriei Petrolului, cum și lucrările ulterioare întreprinse de Institutul de foraj-extracție, în colaborare cu alte institute și trusturi de construcții și montaj. În concluzie, se subliniază faptul că țara noastră dispune de materii prime bituminoase, care — prin compoziția lor — dau posibilitatea fabricației bitumurilor superioare pentru protecția conductelor.

Remarcabil prin conținutul său este articolul din nr. 12 al ing. I. Winkler din Berlin, care subliniază importanța prelucrării țițeiului sovietic pentru programul de dezvoltare a industriei chimice din R.D.G., insistînd asupra aportului deosebit, în această privință, al U.R.S.S. în cadrul ajutorării țărilor socialiste, participante la Comisia pentru Ajutor Economic Reciproc (C.A.E.R.), în vederea dezvoltării industriei chimice în aceste țări. Arată, pe larg, aceste posibilități de dezvoltare în R.D.G., datorite prin excelență livrărilor de țiței sovietic.

*

În primul trimestru al anului 1960, revista „Petrol și Gaze" a continuat să publice articole care au contingență cu specificul revistei noastre și care deci pot interesa pe specialiștii din ramura de chimie.

Astfel, în nr. 1, ing. O. Sotir și ing. V. Simionescu examinează, în articolul intitulat *„Fabricarea bitumului rutier din componenți parafinoși"*, diferitele ipoteze privind compoziția bitumului, ai cărui componenți sînt numeroși și cu o structură foarte variată. După ce arată că problema bitumurilor parafinoase este mult discutată în literatura de specialitate, autorii își prezintă propriile încercări, făcute în instalațiile rafinăriei nr. 3, în vederea fabricării bitumului de drumuri pe baza aplicării unei noi tehnologii.

Încheiem această scurtă trecere în revistă a materialelor interesante pentru sectorul nostru de chimie, prin prezentarea articolului publicat în nr. 2 al acestui an și intitulat *„Tehnologia distilării în vid pentru obținerea uleiurilor minerale"*, în care autorii — ing. dr. G. A. Rădulescu și ing. D. Grigoriu — descriu echipamentul de căldură și subliniază faptul că instalațiile de distilare în vid trebuie neapărat să folosească recuperările de căldură conținută în fracțiunile laterale pentru preîncălzirea materiei prime sau chiar pentru producerea de abur. Se analizează mijloacele pentru producerea vidului — utilizarea condensatoarelor barometrice și a ejectoarelor cu abur. Lucrarea este completată cu o serie de tabele, care concentrează date privind indicii de exploatare ai echipamentului de schimb de căldură la patru instalații studiate, analiza materiei prime și a produselor saturate, cum și consumurile specifice ale instalațiilor de distilare în vid.

INDUSTRIA ALIMENTARĂ

(produse vegetale)

Țelul revistelor tehnice este de a reflecta într-o măsură din ce în ce mai cuprinzătoare atît marile realizări cît și progresul tehnic incontestabil al industriei noastre socialiste. Ele au devenit astfel un prețios instrument de informare tehnico-științifică, un auxiliar permanent pentru ridicarea nivelului cunoștințelor specialiștilor tehnicieni, un îndrumător util pentru toate cadrele din industrie, institute de cercetări sau laboratoare.

Aceste trăsături generale pot fi observate și parcurgînd colecția revistei „Industria Alimentară" — produse vegetale.

Materialele tehnico-științifice, atît cele generale cît și cele de specialitate punînd un accent deosebit asupra articolelor cu contribuții originale, materialele informative cît și cele documentare au marcat o continuă creștere numerică și calitativă.

Se poate face remarca, totuși, că în special în primele numere ale colecției din anul 1959 a revistei „Industria Alimentară" sînt prea frecvente articolele generale care pun în discuție problemele teoretice cunoscute în această ramură a industriei noastre.

Printre aceste articole putem cita cu titlu de exemplu pe acela semnat de tov. ing. B. Freier privind *„Valorificarea fosfatidelor din uleiurile vegetale"*.

În continuare se fac însă remarcate articole și materiale originale, documentate și legate de cele mai multe ori de constatări directe sau realizări de certă valoare a industriei alimentare de produse vegetale.

În acest sens citām articolul *„Cercetarea științifică în industria alimentară în anii puterii populare"*, apărut în nr. 8/1959 în care sînt enumerate o serie din realizările specialiștilor Institutului de cercetări alimentare (I.C.A.) : Obținerea concentrată de vitamină C din măcieș, complex B din drojdia reziduală, vitamina E din germeni de cereale, acid citric prin fermentarea de suprafață a melasei, valorificarea cojilor de floarea-soarelui rămase de la fabricarea furfurolului etc.

În articolul *„Determinarea caracteristicilor spumei"* (ing. Poboran) apărut în nr. 12/1959, în care se descriu o serie de metode de determinare a spumei, se trece totuși în mod prea fugitiv asupra condițiilor care influențează spuma, condiții printre care se poate reaminti variația conținutului în electrolit, concentrații etc. În același articol se remarcă o lipsă de documentare (se ignoră existența unui STAS a cărui obligativitate a început la 1.I.1959).

Materialul documentar și informativ apare destul de bogat în paginile revistei care publică frecvent documentația de uzină.

În ceea ce privește însă materialele privitoare la inovații și brevete, este de subliniat că acestea au fost publicate destul de rar și mai ales că nu sînt semnalate tocmai brevetele romînești.

Popularizarea realizărilor din tehnica chimiei alimentare romînești ar trebui să ocupe un loc mai larg în paginile revistei.

Analizarea primelor numere din colecția anului 1960 arată preocuparea spre o continuă îmbunătățire a materialelor publicate atît prin calitatea și varietatea lor, cît și prin diversitatea autorilor.

Pentru larga sa documentare menționăm articolul *„Date noi în legătură cu scindarea grăsimilor prin procedeul cu contacte"* de conf. I. Drimuș și colaboratorii (nr. 1/1960). Concluziile articolului duc la relevarea superiorității contactelor de tip aril-alchil-sulfonice și mersoli față de contactele clasice.

Articolul apare cu atît mai actual cu cît industria noastră chimică a trecut la producția industrială a aril-alchil-sulfonaților prin intrarea în funcțiune a instalației de detergenți de la Uzina petrochimică nr. 2.

Tot în nr. 1/1960 a apărut articolul *„Schimbători de ioni în industria vinului"* semnat de ing. T. Slave. Articolul prezintă importanța schimbăto-

rilor de ioni şi aplicaţiile practice ale folosirii cărbunilor de Ilieni şi Căpeni asupra vinurilor din ţară, lucrări executate în cadrul I.I.S. „Zarea".

Relevăm, de asemenea, în nr. 2 şi 3/1960 al revistei, articolul *„Complexoni, complexometria şi aplicaţiile ei"* de chim. Stănculescu şi chim. V. Iliescu, prin care se pun în evidenţă proprietăţile acizilor alfa-aminopolicarboxilici de a forma cu ionii metalici complecşi de tip chelatic, care împreună cu indicatorii coloraţi de metale, constituie un nou şi important capitol al volumetriei.

Este de dorit să se urmărească în mod continuu înregistrarea realizărilor din industria noastră alimentară dezvoltîndu-se atît rubrica documentării ştiinţifice cît şi rubricile schimbului de experienţă şi inovaţii, subliniindu-se rezultatele obţinute în domeniul cercetărilor de specialitate.

Preocuparea de probleme specifice, cît şi sprijinirea introducerii metodelor şi tehnicii avansate, vor crea o posibilitate de informare tehnică şi de progres în domeniul tehnicii industriei alimentare, realizînd astfel scopul primordial al revistei recenzate.

A. P. Ruţkov: **Chimie coloidală,** Bucureşti, Editura Tehnică, 1960.

Principalele cunoştinţe şi cele mai noi probleme studiate pînă acum de oamenii de ştiinţă sovietici şi din alte ţări, în domeniul chimiei fizice a sistemelor coloidale, sînt tratate în lucrarea autorului sovietic A. P. Ruţkov „Chimie coloidală", apărută recent în Editura Tehnică, Bucureşti.

O primă parte a lucrării se ocupă cu descrierea metodelor de obţinere a soluţiilor coloidale, a proprietăţilor cinetice şi optice ale sistemelor disperse, a proprietăţilor superficiale, a adsorbţiei şi a fenomenelor electrocinetice. În partea a doua se tratează solii liofobi şi liofili, suspensiile, emulsiile şi spumele, sistemele disperse în mediu gazos şi solid, precum şi sistemele semicoloidale. O serie de materiale ilustrative, cum şi descrierea unor aparate uşurează înţelegerea problemelor tratate.

Fenomenele studiate sînt însoţite de tratarea aplicaţiilor lor industriale şi de sublinierea importanţei pe care o prezintă pentru agronomie, medicină, biologie şi alte ramuri ale ştiinţelor naturii.

Lucrarea este utilă personalului tehnic din laboratoare, din întreprinderile industriei chimice şi alimentare, cadrelor didactice din şcolile tehnice, cum şi studenţilor.

P. Manu şi T. Niculescu: **Radiaţiile ionizante în igiena muncii,** Editura Medicală, Bucureşti, 1960.

Aplicaţiile multilaterale pe care energia atomică le dobîndeşte pe măsura dezvoltării tehnicii înaintate, face ca problema radiaţiilor ionizante şi igiena muncii în acest important sector să capete o valoare deosebită. În acest sens, lucrarea *„Radiaţiile ionizante în igiena muncii"* de P. Manu şi T. Niculescu apărută în Editura Medicală este binevenită.

Cartea are două capitole introductive generale: primul privind caracteristicile fizice ale radiaţiilor ionizante şi al doilea acţiunea reciprocă dintre radiaţiile ionizante şi materie.

Cel de-al III-lea capitol al lucrării tratează despre acţiunea radiaţiilor ionizante asupra organismului. Aci, sînt dezvoltate teoriile privind cele două „reacţii în lanţ" (fizico-chimică şi fiziologică). Cele două teorii citate şi analizate de autori sînt:

— Teoria acţiunii directe, care consideră că radiaţiile ionizante au un efect biologic direct desfăcînd legăturile chimice ale moleculelor complexe de albumină şi în acest mod se distrug cele mai importante molecule din punct de vedere vital, reacţia fiind ireversibilă.

— Teoria acţiunii indirecte, bazată pe o serie de ipoteze şi fapte experimentale, ajunge la concluzia că acţiunea nocivă a radiaţiilor ionizante nu are loc în urma influenţei directe a radiaţiilor asupra moleculelor protoplasmei celulare, ci este cauzată de produsele de descompunere ale apei. Comparaţia datelor experimentale aduce la concluzia coexistenţei faptice în natură a celor două teorii.

Sînt explicate amănunţit perioadele acţiunii biologice asupra organismului viu.

În cap. IV „Căile de acţiune a radiaţiilor ionizante asupra organismului" sînt scoase la iveală cele două căi externă şi internă.

În cadrul acţiunii pe cale externă sînt analizate reacţiile nepenetrante (raze α şi β) care îşi exercită acţiunea distrugătoare la nivelul tegumentului. De asemenea, sînt analizaţi agenţii pe cale internă (razele γ şi χ) care declanşează întregul şir de fenomene biologice.

Cap. V cuprinde: *„Aspecte patologice ale acţiunii radiaţiilor ionizante"*. Sînt descrise aici fenomenele de apariţie şi dezvoltare ale bolii actinice. Faţă de progresul deosebit al ultimelor cercetări, şi în special al celor sovietice în domeniul „bolii actinice", cartea suferă de lipsa descrierii a ceea ce este nou în acest domeniu.

În cap. VI „Măsuri generale de protecţie împotriva radiaţiilor ionizante", după ce sînt trecute în revistă profesiunile care prezintă un pericol de nocivitate ionizantă se analizează măsurile de protecţie de ordin practic.

Măsurile de protecţie citate se referă la măsuri de protecţie împotriva iradierii externe, deci împotriva radiaţiilor penetrante şi măsuri de protecţie împotriva iradierii externe, adică a contaminării.

În cadrul primei categorii de măsuri sînt analizate în mod profund măsurile de protecţie prin factorii blindaj, distanţă şi timp.

În cadrul protecţiei biologice sînt trecute în revistă cercetările efectuate pînă în prezent, cercetări care au dus la găsirea unei serii de substanţe cu acţiune mai mult sau mai puţin protectoare, cum sînt: sărurile acidului cianhidric, compuşii sulfhidrilici, substanţe reducătoare nesulfhidrilice, substanţe chelate, alcoolice şi zaharuri, aminoacizi şi amine, substanţe methemoglobinizante, albastru de metilen şi tioureea, acizi carboxilici, extracte de suprarenală etc.

În cadrul măsurilor de protecţie cu caracter individual sînt analizate diversele echipamente de protecţie: salopete, halate, mănuşi, cizme şi măşti confecţionate din diverse materiale după gradul de intensitate a radiaţiilor.

În ce priveşte aparatele de detecţie a radiaţiilor ionizante, sînt descrise contorul Geiger-Müller, contoare de cristal, camere de ionizare, contoare Cereakov.

De asemenea, autorii descriu diverse dozimetre cu caracter de apărare individuală.

În cadrul aceluiaşi capitol autorii se ocupă cu problema decontaminării corpului omenesc şi a obiectelor înconjurătoare de substanţe radioactive. Aici sînt descrise substanţe de decontaminare grupate după natura obiectului de decontaminare.

Cap. VII al cărţii tratează despre *„Dozele limită de iradiere.*

În cap. VIII „Măsuri de protecţie în diferite domenii de activitate cu substanţe radioactive" sînt descrise măsurile ce trebuie luate în laboratoare, în minele de uraniu, la manipularea cu vopsele fosforescente radioactive, în cabinetele de radiologie şi tratamente cu izotopi radioactivi. Este o lipsă că la gradul de dezvoltare a progresului tehnic legat de aplicaţiile variate industriale ale energiei atomice, autorii s-au mărginit la un cadru restrîns de activitate. Este poate şi o lipsă că la o astfel de lucrare de actualitate deosebită nu s-a solicitat colaborarea unui inginer specialist în problemele radio-

activităţii, care să fi adus cărţii multilateralitatea tehnico-industrială.

În ciuda lipsurilor citate, cartea scrisă la un nivel mediu pe baza unei bibliografii bogate şi variate, constituie un material de sinteză destul de interesant pentru cadrele tehnico-inginereşti, care lucrează în problemele aplicaţiilor radioactivităţii precum şi pentru cadrele medico-sanitare care sînt chemate să vegheze la păstrarea sănătăţii celor ce muncesc în domeniul respectiv de activitate.

I. P. Kisleakov : **Metalurgia metalelor rare,** Editura Tehnică, Bucureşti, 1959.

Traducerea din limba rusă a excelentei cărţi „Metalurghia redkih metallov" apărută la Metallurghizdat în anul 1957 pune la dispoziţia cititorului romîn, principalele date în legătura cu o ramură nouă a industriei — extracţia metalelor rare în plină dezvoltare. În perioada anilor 1945 şi 1959 producţia concentratelor de litiu a crescut de 50 ori, a celor de zirconiu de 18 ori, iar concentratele celorlalte elemente rare de 3,3—3,8 ori. Tratînd metalurgia ca o „ramură a tehnologiei chimice care se ocupa cu extragerea metalelor din minereuri şi din alte produse de origina naturală sau sintetică" I. P. Kisleakov dezvoltă şi explică chimismul reacţiilor de extracţie a metalelor rare. Concepută ca să satisfacă necesităţi didactice pentru studenţii institutelor de învăţămînt superior, cartea este în acelaşi timp un îndreptar preţios pentru inginerii şi tehnicienii care lucrează în domeniul extracţiei, producerii şi folosirii metalelor rare.

După ce defineşte noţiunea de raritate legată de răspîndirea în litosfera (Clark-ul elementelor), de gradul de dispersie (capacitatea de a forma zăcăminte) de gradul de utilizare şi de importanţa elementului respectiv în tehnică, I. P. Kisleakov face cîteva consideraţii asupra situării elementelor rare în sistemul periodic al lui Mendeleev şi în tabela geochimică a lui Zavariţki.

I. P. Kisleakov împarte metalele rare în cinci subgrupe :

Grupa metalelor rare uşoare, grupa metalelor greu fuzibile, grupa metalelor rare disperse, grupa pămînturile rare şi grupa metalelor radioactive, facînd la fiecare grupă, o scurtă caracterizare. Începînd de la formarea mineralelor specifice conţinutul în metal rar în minerale şi a mineralelor în minereurile specifice, se fac consideraţii asupra stabilităţii chimice a mineralelor, asupra tehnolgiei de preparare a minereurilor şi tennologiei de tratare metalurgică a acestora.

După consideraţiile generale privind particularităţile metalurgiei metalelor rare şi proprietăţile tehnologice a minereurilor şi ale concentratelor de minerale de metale rare, I. P. Kisleakov precizează influenţa unor impurităţi asupra posibilităţilor de obţinere a metalelor rare şi a aliajelor lor.

In continuare urmează unsprezece capitole destinate unui metal sau unei grupe de metale rare. Fiecare capitol începe cu un scurt istoric al descoperirii metalului respectiv, descrie proprietăţile metalului şi ale compuşilor săi principali şi continuă cu enumerarea întrebuinţărilor mai importante ale metalului, a aliajelor sale şi a principalelor sale combinaţii chimice. Separat, sînt descrise pe scurt mineralele caracteristice, minereurile mai cunoscute cu consideraţii asupra zăcămintelor şi a preparării lor mecanice pentru obţinerea unor concentrate valorificabile. Alt subcapitol prezintă prelucrarea metalurgică a concentratelor obţinute (prăjire, dezagregare alcalină sau acidă, clorurare etc.), tratarea soluţiilor rezultate şi obţinerea finală a metalului sub formă compactă sau în pulbere, precum şi obţinerea feroaliajelor respective.

Fiecare capitol cuprinde tabele rezumative cu compuşii mai importanţi ai fiecărui metal, proprietăţile lor şi caracteristicile concentratelor după minereul de proveniență. Tot tabelar sînt prezentate şi aliajele mai importante cu însuşirile lor, precum şi proprietăţile fizice şi mecanice ale metalului rar ca atare.

După cum arată şi în prefaţă, autorul nu tratează în proporţii egale toate metalele rare, ci ţine seama de importanţa lor tehnico-economică şi de consideraţii didactice. Tratarea neegală se vede şi din extinderea dată capitolelor respective : Wolfram (28 pag.) ; molibden (18 pag.) ; niobiu şi tantal (21 pag.) ; vanadiu (9 pag.) ; titan (29 pag.) ; zirconiu (16 pag.) ; toriu şi pamînturile rare (25 pag.) ; uraniu (38 pag.) ; metale disperse (23 pag.) din care : cesiu şi rubidiu (3 pag.) ; galiu (4 pag.) ; germaniu (5 pag.) şi indiu, taliu, hafniu şi reniu cîte 2 pagini fiecare ; beriliu (11 pag.) şi litiu (10 pag.).

Fiecare capitol are trimiteri bibliografice la sfîrşitul cărţii, totalizînd 159 de titluri, care permit cititorului adîncirea capitolului care interesează.

Cele 56 de figuri şi 58 de tabele presărate în cele 254 de pagini ale cărţii permit o mai uşoară asimilare a textului. Apariţia acestei lucrări este cu atît mai oportună cu cît problema obţinerii metalelor rare din subprodusele metalurgiei neferoase şi aluminei pentru germaniu, indiu, taliu, galiu şi vanadiu şi din nisipurile aluvionare pentru titan, zirconiu şi hafniu au devenit actuale în ţara noastră.

V. M. Berezovschi : **Chimia vitaminelor,** Pişcepromizdat, Moscova, 1959.

Vitaminele, rolul lor în metabolismul substanţelor şi folosirea lor în medicină şi alimentaţie, au fost studiate în deosebite ramuri ale ştiinţelor naturale, întocmindu-se mari monografii în special în domeniul biochimiei, biologiei şi medicinei. In domeniul studiului chimic al vitaminelor, materialul imens apărut este însă împrăştiat şi nesistematizat.

Cartea recenzată reprezintă o monografie amănunţită, care expune problemele chimiei vitaminelor în lumina cunoştinţelor actuale.

În ea se prezintă date referitoare la proprietăţile, structura şi metodele de obţinere pe cale sintetică a vitaminelor, provitaminelor, antivitaminelor şi cofermenţilor. Problemele acţiunii biologice sînt expuse ajungîndu-se pînă la cercetările recente.

Cartea are o introducere, în care se prezintă clasificările vitaminelor (pe litere şi chimică), precum şi tabele cu provitaminele, cofermenţii şi antivitaminele cunoscute astăzi.

Volumul, care cuprinde 599 pagini, este împărţit în patru părţi, fiecare parte fiind la rîndul ei subdivizată în capitole.

Partea I cuprinde vitaminele din seria alifatică (vitamina F, acidul ascorbic, cilina, acidul pantotermic).

Partea a II-a expune chimia vitaminelor din seria aliciclică (meso-inositolul, vitaminele din grupul A şi provitaminele D).

Partea a III-a cuprinde vitaminele din seria aromatică (vitamina H, vitaminele şi provitaminele K).

Partea IV-a cuprinde vitaminele din seria heterociclică (vitaminele grupului B, P şi E) pe scurt.

Bogatul material ce formează această monografie, este prezentat conform clasificării chimice a vitaminelor, ceea ce permite să se pună în evidenţă mai uşor legătura între structura chimică şi activitatea fiziologică.

În lucrare au fost incluse, de asemenea, date referitoare la fiziologie şi biochimia vitaminelor, a rolului şi importanţei lor, în măsura în care acestea ar putea prezenta interes pentru cei ce lucrează în domeniul chimiei substanţelor naturale.

Monografia cuprinde o biblografie destul de vastă, apărută pînă în decembrie 1957, care se găseşte la sfîrşitul introducerii şi a fiecărui capitol în parte,

ceea ce ușurează foarte mult urmărirea ei în timpul consultării cărții, avînd în același timp avantajul unei bibliografii adunate pentru seria heterociclică (vitaminele grupului P, B și E).

Monografia se adresează chimiștilor, cercetătorilor și inginerilor ce lucrează în domeniul chimiei vitaminelor. Ea poate fi de un real folos și celor ce se ocupă cu producția de vitamine.

M. Ferles și J. Jizba : **Chimia piridinei**, Academia de Științe, Praga, 1957.

Această monografie editată de Academia de Științe Cehoslovacă sub redacția acad. Rudolf Lukes și apărută la Praga în anul 1957 este cea mai completă lucrare monografică tipărită pînă în prezent în acest domeniu.

Autorii au încercat să cuprindă toată literatura, privind piridina și derivații ei, din revistele de referate între anii 1930—1953. În completarea acestora sînt date însă și indicații bibliografice mergînd pînă în anul 1957.

Lucrarea este împărțită în capitole :

— Piridina : izolarea, prepararea, proprietățile fizico-chimice, metodele de analiză și întrebuințările ei. Urmează 756 referințe bibliografice din care nu lipsesc lucrările oamenilor de știință romîni.

— Homologii piridinei : indicîndu-se izolarea, sinteza, precum și proprietățile fizico-chimice, metodele de analiză și utilizarea lor. O tabelă cu 166 de derivați cu constante fizice completează prezentarea care se încheie cu 733 referințe bibliografice.

— Prepararea și proprietățile *N*- oxidului și piridinei și a unor derivați.

— Halogen-derivații piridinei : preparare și proprietățile chimice. Urmează una tabelă cu 88 derivați cărora li se dau unele constante fizice și o bibliografie ce cuprinde 218 referințe bibliografice.

— Hidroxipiridinele și alcoolii piridinei, cu preparările și proprietățile respective.

— Eterii piridinei : prepararea și proprietățile fizice.

— Prepararea și proprietățile chimice ale *N*-alchilpiridinelor, *N*-arilpiridinelor, N-alchil-tiopiridinelor și a *N*-alchil-piridiniminelor. În cuprinsul acestei părți se tratează și prepararea unor medicamente din această grupă.

— Preparările și proprietățile chimice ale nitroderivaților piridinei.

— Piridilhidroxilamine, nitrosopiridine și azopiridine sînt tratate în continuare.

— Aminoderivații piridinei sînt tratați pe larg. După ce se trec în revistă numeroasele metode de obținere a diferitelor aminopiridine, se indică și cîteva medicamente la prepararea cărora se folosesc unele amino-piridine. Urmează o tabelă cu 65 derivați cărora li se indică unele constante fizice. Proprietățile chimice ale aminopiridinelor sînt, de asemenea, tratate pe larg. Capitolul se încheie cu o bibliografie de 1 034 referințe bibliografice.

În continuare se tratează despre prepararea și proprietățile nitraminoderivaților, piridilhidrazinelor, preparările și proprietățile piridinaldehidelor, prepararea și proprietățile fizico-chimice ale piridincetonelor, prepararea și proprietățile fizico-chimice ale nitrililor piridinei.

Capitolul următor se ocupă de acizii piridin mono- și policarboxilici, precum și de acizii piridilalchilcarboxilici. După expunerea metodelor de preparare ale numeroșilor acizi și ale proprietăților chimice ale acestora, se prezintă două tabele cu 37 derivați cu constantele fizice ale acizilor și ale esterilor lor etilici și metilici și ale amidelor respective. Acest capitol, în care sînt prezentate și cîteva medicamente, se încheie cu o bibliografie de 1 292 referințe bibliografice.

Se prezintă derivații cu sulf ai piridinei : mercaptani, tioeteri, disulfuri, sulfoxizi și sulfone, acizi sulfinici și sulfonici, cloruri acide și amidele acizilor sulfonici. Urmează derivații cu arsen, fosfor, stibiu, mercur și siliciu ai piridinei ; proprietățile și separările polipiridil compușilor ; derivați de piridină cu resturi heterociclice, coloranți cianinici din seria piridinei și piridinele hidrogenate (dihidro și tetrahidropiridine).

Monografia se încheie cu prezentarea substanțelor naturale ce conțin nucleul piridinei ca atare sau hidrogenat. Sînt prezentați cîțiva alcaloizi (coniina, arecolina, ricinina, lobinina, nicotina etc.), unora indicîndu-li-se căile de obținere pe cale sintetică. O parte din acest capitol este rezervat tratării, obținerii și proprietăților piridoxalului, piridoxaminei și piridoxinei. După indexul alfabetic urmează o tabelă cu prescurtările utilizate în carte și bibliografia care a servit la redactarea monografiei.

La sfîrșitul fiecărui capitol se indică literatura privind capitolul respectiv. Literatura este citată cifric în paranteze drepte, atît în text, cît și în dreptul nenumăratelor reacții chimice ce ocupă aproape 50% din volumul lucrării, ușurînd folosirea cărții și pentru necunoscătorii limbii cehe. De asemenea, tabelele prezentate în unele capitole au și ele o coloană cu indicații bibliografice.

Pe fiecare pagină, jos, cu litere cursive, este indicată pagina la care se găsește bibliografia indicată cifric în textul de pe pagina respectivă. Aceasta ușurează foarte mult găsirea indicației bibliografice, care de multe ori este foarte numeroasă.

Cartea se adresează chimiștilor și inginerilor chimiști ce lucrează în acest domeniu, fiind de un real folos în munca lor de cercetare.

Pe baza instalațiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricație, capacitățile de producție minime economice, costul instalațiilor, precum și principalele utilizări ale produselor obișnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalație și ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

106. NEGRUL DE FUM C

Se obține prin arderea parțială sau cracarea termică a hidrocarburilor gazoase sau lichide prin următoarele procedee :

a) **Negrul de fum de canal.** Procedeul constă în arderea incompletă a gazelor naturale la temperatura de circa 500°C, iar negrul de fum ce se formează se colectează pe niște șine de răcire ce avansează în fața flăcărilor. Cantitatea de aer este riguros controlată pentru a asigura condiții de funcționare optime. În acest procedeu, după forma flăcării arzătoarelor se disting următoarele variante :

— arzătoare cu flacără rotundă care sînt folosite îndeosebi pentru fabricarea negrului de fum destinat cernelurilor lito și tipografice ; acest tip de arzătoare sînt foarte sensibile la variațiile de presiune ale gazelor ;

— arzătoare cu flacăra în formă de coadă de pește care produc un negru de fum de o calitate superioară însă cu randamente mici;

— arzătoare cu flacără în formă de aripă de liliac care au o flacără stabilă și cu un randament mai bun.

Negrul de fum format în canale este transportat cu ajutorul unor transportori elicoidali într-o stație centrală de condiționare în care este supus unei purificări prin cernere pentru eliminarea impurităților. Apoi negrul de fum este trimis la un pulverizator unde este măcinat pentru obținerea unor particule cît mai omogene. În continuare, negrul de fum purificat și omogenizat este trimis la o instalație de peletizare în care, prin adăugarea unei mici cantități de apă se formează o pastă, care trecută printr-o instalație specială, este transformată în mici bile sferice ce sînt apoi uscate într-un cilindru rotativ și apoi ambalate. Scopul peletizării constă în mărirea denstității aparente a negrului de fum, fapt care ușurează mult transportul lui.

Alte procedee similare celui de obținerea negrului de fum de canal sînt:

— procedeul cu discuri mici rotative în care arzătoarele dispuse inelar formează negrul de fum ce se depune pe discuri de fontă rotative cu un diametru de 1—1,2 m de unde este scos continuu cu ajutorul unor răzuitoare și supus aceluiași circuit de purificare și condiționare ca și negrul de fum de canale ;

— procedeul cu cilindru rotativ în care arzătoarele formează o flacără cilindrică care depune negrul de fum pe cilindrii rotativi așezați deasupra; cilindrii avînd un diametru de circa 20 cm se rotesc încet, iar negrul de fum depus este evacuat continuu cu ajutorul unor răzuitoare; procedeul este folosit îndeosebi pentru negrul de fum destinat cernelurilor tipografice.

Consumul specific de gaz metan pentru o tonă de negru de fum prin procedeul cu canale este de circa 45 000 N m^3. *Randamentul* în negru de fum față de cantitatea de carbon conținut în gaze este de 3 pînă la 5%.

b) **Negrul de fum de furnal.** Se obține în proces continuu prin arderea parțială sau arderea parțială și cracarea termică a gazelor naturale sau a hidrocarburilor lichide vaporizate, în cazul din urmă fiind preferate fracțiuni cu un conținut cît mai ridicat în hidrocarburi aromatice.

Gazele naturale, după reținerea cu ajutorul unor absorbere a fracțiunilor lichide volatile, sînt introduse în furnale verticale sau orizontale cu o cantitate reglată de aer. În unele variante procedeul folosește un amestec de gaze naturale și hidrocarburi lichide fin dispersate. În acest caz se formează o cantitate mai mare de negru de fum mărindu-se astfel productivitatea instalației și micșorîndu-se în paralel și consumul specific de combustibil. În furnal are loc atît un proces de oxidare parțială, cît și un proces de disociere termică a hidrocarburilor. Produsele rezultate din reacție sînt răcite la circa 500°C de un curent de apă și apoi trecute prin cicloane în care se reține aproximativ 80% din negrul de fum rezultat. În continuare, gazele sînt trecute prin filtre electrice în care separarea ultimelor particule de negru de fum se face cu ajutorul curenților de tensiuni înalte. Negrul de fum astfel colectat este supus peletizării. Instalațiile pentru obținerea negrului de furnal permit realizarea de diferite calități și randamente în funcție de compoziția materiilor prime, de construcția furnalelor, de gradul de turbulență al amestecurilor de gaze, de cantitatea de aer introdusă, de temperatură și de timpul de contact. De aceea, aceste instalații funcționează în diferite variante, dintre care cele mai importante sînt următoarele:

— introducerea unei jet de hidrocarburi în fază gazoasă, relativ rece într-un furnal în care, în curgere turbulentă, ard gaze la temperatura de peste 1 300°C; în aceste condiții, hidrocarburile reci introduse sînt disociate

sub acțiunea căldurii formîndu-se particule de carbon foarte fine;

— folosirea de furnale orizontale în care condițiile de alimentare cu aer alternează cu cele de alimentare cu gaze; în acest mod curentele paralele de aer și de gaze combustibile se deplasează în sus neîmpiedicate, astfel încît zona încălzită, care se formează la suprafața de contact dintre curentul de gaze și de aer, avînd o turbulență minimă, dezvoltă o temperatură maximă prin formarea unei flăcări continue în jurul curentului de gaze; în acest mod, căldura necesară disocierii termice a hidrocarburilor pentru formarea negrului de fum este asigurată;

— o altă variantă constă în folosirea unui amestec de aer și gaze naturale în asemenea proportii încît arderea parțială a gazelor să fie realizată în furnale orizontale de o construcție specială; gazele rezultate, al căror debit, viteză și temperatură sînt reglate în camere de reacție în care are loc disocierea termică a hidrocarburilor nearse; în acest tip de instalație *randamentul* și calitatea negrului de fum rezultat variază în limite relativ largi, în funcție de temperatura din camerele de reacție, de gradul de combustie inițial, de timpul de trecere al gazelor prin camerele de reacție etc.:

— alte metode folosesc drept combustibil uleiuri grele, separat sau în amestec cu gaze naturale.

În unul din procedee gazele naturale sînt arse cu aer într-o proporție de 4:1 pînă la 8:1 depinzînd de tipul de negru de fum urmărit. Deasupra arzătoarelor de gaz, combustibilul lichid este introdus fin pulverizat și supus unei disocieri termice la temperaturi variind între 1 400 și 1 600°C. *Randamentul* în negru de fum al unor asemenea instalații depinde de conținutul în carbon al materiilor prime. În alt procedeu uleiurile reziduale folosite ca materie primă sînt preîncălzite direct sau cu ajutorul băilor de săruri topite și trimise apoi într-un reactor în care sînt arse în amestec cu gazele naturale la temperaturi de circa 1 400°C cu formarea de negru de fum. În asemenea instalații *randamentul* în negru de fum este de circa 60% față de conținutul în carbon al materiile prime.

În procedeul de obținere al negrului de fum prin furnale *randamentul* în negru de fum variază între 30—60% din conținutul în carbon al materiilor prime în funcție de instalația folosită și de calitatea produsului finit. În medie pentru o tonă de negru de fum se poate considera că sînt necesare circa 5 600 m^3 gaz metan sau circa 2 200 l uleiuri, atunci cînd se folosesc combustibili lichizi pentru obținerea negrului de fum. Cantitatea de aer necesară pentru o tonă de negru de fum variază între 23 000 și 35 000 N m^3.

c) **Negrul de fum de disociere.** Se obține prin disocierea termică a gazelor naturale în procese discontinue în furnale care inițial sînt încălzite prin arderea gazelor în amestec cu aerul și apoi servesc drept camere de disociere. Într-un furnal astfel încălzit peste 880° C și umplut cu cărămizi refractare așezate alternativ este introdus gazul natural care se disociază în condițiile date în carbon și hidrogen. Circa jumătate din negrul de fum rezultat se depune pe cărămizi, restul fiind antrenat de curentul de hidrogen. Acesta este răcit cu apă și apoi trecut printr-un filtru cu saci pentru reținerea restului de negru de fum antrenat. După o anumită perioadă de funcționare, instalația este trecută pe încălzire prin alimentarea ei cu gaze, aer și hidrogen rezultat dintr-o altă instalație ce funcționează în același timp pe disociere. Prin alimentarea cu aer a gazelor combustibile acestea ard în instalație încălzind-o din nou. După încălzire, se oprește admisia aerului și a hidrogenului trecîndu-se din nou pe disociere.

O modificare a acestui procedeu constă în folosirea ca materie primă a gazelor reziduale din rafinării cu producerea de hidrogen pentru industria amoniacului, rezultînd negru de fum ca subprodus. În acest caz instalația constă dintr-o baterie de furnale verticale umplute cu materiale refractare care sînt încălzite alternativ și apoi alimentate numai cu gaze pentru disociere. *Consumul* de gaze naturale pentru o tonă de negru de fum de disociere este de 5 600 m^3 gaze naturale, procesul avînd loc cu un *randament* de circa 30%.

Utilizări: Peste 90% din producția mondială de negru de fum este folosită în industria cauciucului, restul fiind utilizat în industria cernelurilor și o mică cantitate în industria lacurilor.

Pînă la cel de al doilea război mondial cea mai mare parte din producția de negru de fum era produsă prin canale. Prin creșterea producției de cauciuc sintetic din ultimile două decenii consumul de negru de fum de furnal a crescut în asemenea măsură, încît astăzi el acoperă peste jumătate din producția mondială.

În ceea ce privește materiile prime, se manifestă tot mai mult tendința folosirii hidrocarburilor lichide în amestec cu gazele naturale atît datorită calităților de negru de fum obținute cît și datorită randamentelor superioare rezultate. Capacitățile uzuale ale instalațiilor pentru fabricarea negrului de fum variază în limite foarte largi — de la 5 000 la 50 000 t/an. Costul unei instalații mijlocii — cu o capacitate de producție de circa 10 000 t/an este apreciat la aproximativ 500 ruble/t/an, cu mențiunea că instalațiile cu canale sînt mai ieftine decît cele cu furnale.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

INTREPRINDEREA DE UTILAJ CHIMIC
BUCUREȘTI
SOS. VIILOR nr. 33

ARGON

PENTRU CORPURI DE ILUMINAT ÎN PURITATE DE 98 %

PENTRU SUDURĂ ÎN ATMOSFERĂ INERTĂ ÎN PURITATE DE 99,8 %

LIVRAREA SE FACE ÎN BUTELIILE NOASTRE.

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

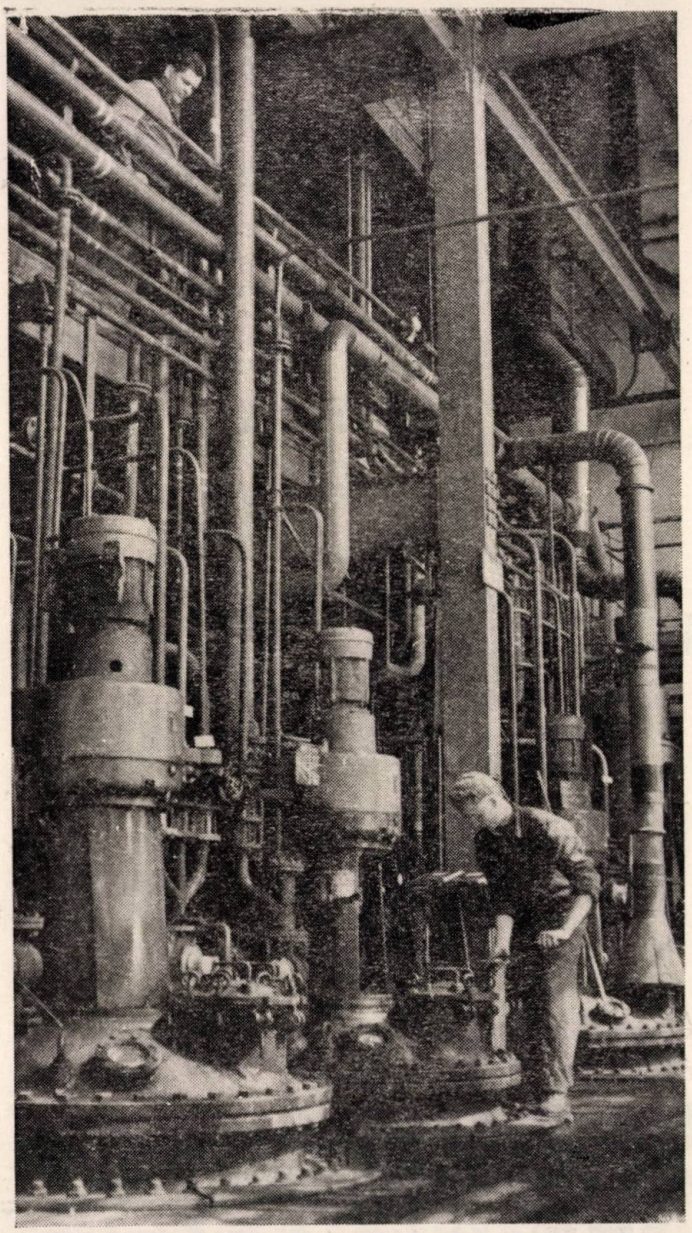
Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN-WESTDEUTSCHLAND

315

Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA – CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL



Din sortimentul nostru de medicamente de sinteză:

NARCOTICI INJECTABILI

Brevinarcon
Hexobarbital-Natrium

AUXILIARI PENTRU NARCOZĂ

Prothazin
Myo-Relaxin

VAGOTONICI

Eustigmin
Kalypnon

SPASMOLITICI

Spasmonal

AGENŢI PSIHO-TERAPEUTICI

Procalm

Uzinele chimice VEB Radebeul, ca mare producător de medicamente, constituie reprezentantul industriei medicamentelor de sinteză în Republica Democrată Germană. În instalaţii industriale se fabrică cofeină, derivaţi purinici, fenacetină, combinaţii noi ai sulfonilureei, precum şi barbituraţi dintre cei mai interesanţi, de calitate superioară. În planul de fabricaţie mai figurează şi o serie întreagă de specialităţi farmaceutice moderne.

RADEBEUL

VEB CHEMISCHE WERKE RADEBEUL

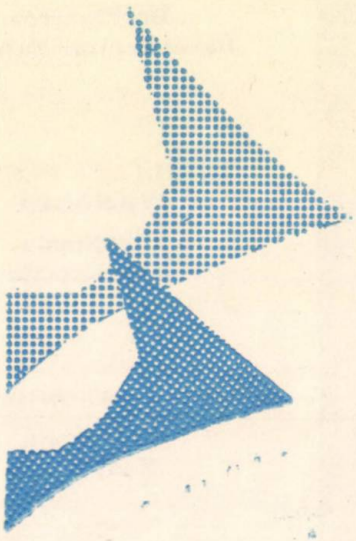
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

FURNIZĂM:

Tablete şi drageuri

în cutii şi sticle,

fiole şi substanţe



metapyrin

PHENYLDIMETHYLPYRAZOLONMETHYLAMINOMETHANSULFONSAURES NATRIUM

metapyrin chinin

PHENYLDIMETHYLPYRAZOLONMETHYLAMINOMETHANSULFONSAURES CHININ

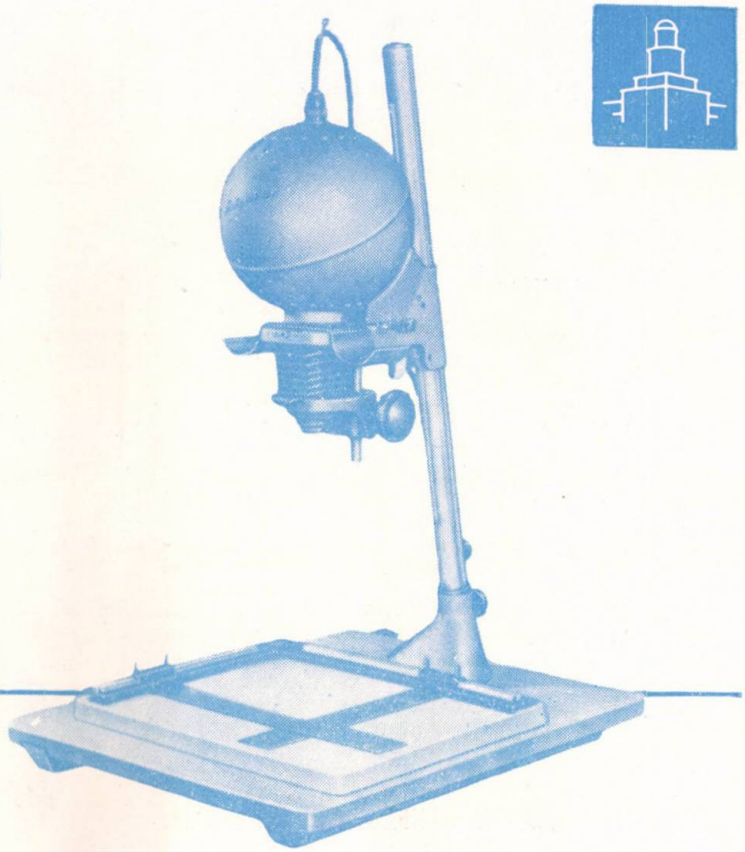
VEB philopharm QUEDLINBURG

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Informaţii: CHIMIMPORT-BUCUREŞTI R.P.R.

Adjutar

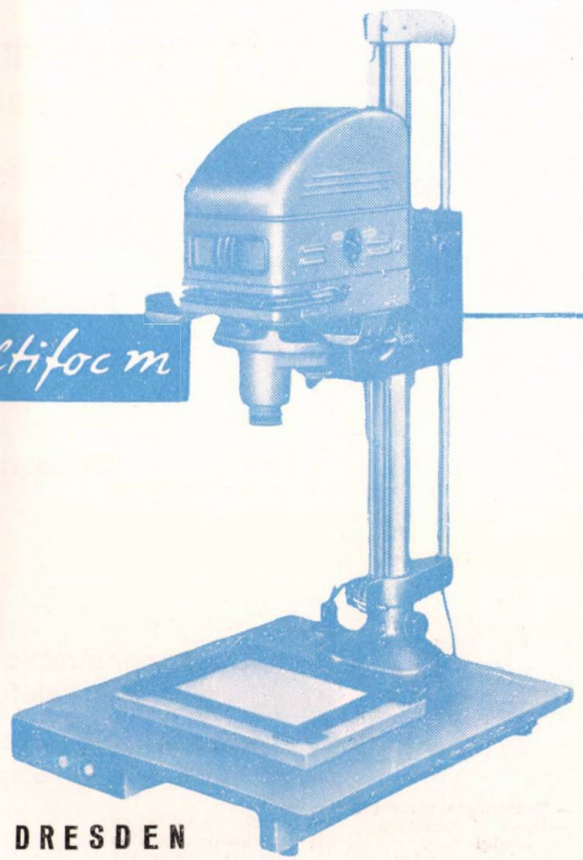
Aparatul transportabil de mărit cel mai indicat



Manufoc II

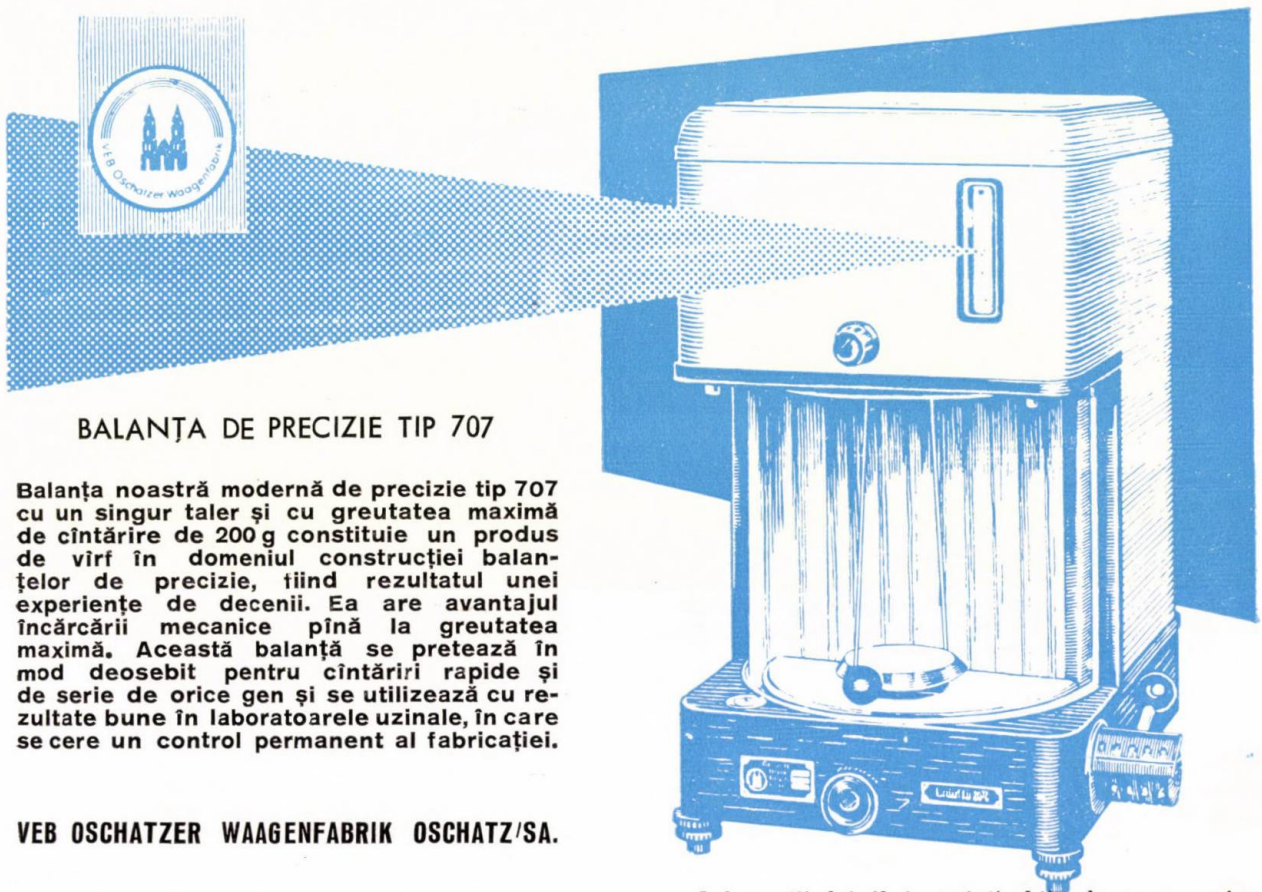
Aparatul de mărit pentru negativele de clișee pînă la 6×6 cm

Multifoc m



Aparatul de mărit complet automatizat pentru negativele de clișee pînă la 6×6 cm

VEB KAMERA — UND KINOWERKE DRESDEN



BALANȚA DE PRECIZIE TIP 707

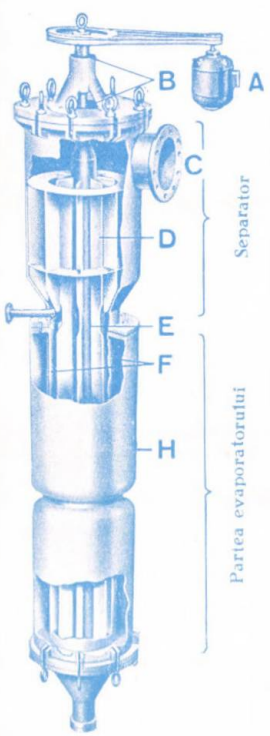
Balanța noastră modernă de precizie tip 707 cu un singur taler și cu greutatea maximă de cîntărire de 200 g constituie un produs de vîrf în domeniul construcției balanțelor de precizie, fiind rezultatul unei experiențe de decenii. Ea are avantajul încărcării mecanice pînă la greutatea maximă. Această balanță se pretează în mod deosebit pentru cîntăriri rapide și de serie de orice gen și se utilizează cu rezultate bune în laboratoarele uzinale, în care se cere un control permanent al fabricației.

VEB OSCHATZER WAAGENFABRIK OSCHATZ/SA.

Informații detailate puteți obține la cerere prin

TEHNOIMPORT

Str. DOAMNEI 5, BUCUREȘTI



A — Transmisia rotorului
B — Lagăr și etanșarea axului
C — Ieșirea vaporilor
D — Separator
E — Rotor
F — Perete de încălzire
H — Manta de încălzire
I — Ieșirea produsului evaporat

INDUSTRIA CHIMICĂ MODERNĂ UTILIZEAZĂ PROCEDEE CONTINUE RAPIDE!

EVAPORAREA ÎN MAI PUȚIN DE UN MINUT CU EVAPORATORUL PELICULAR LUWA

Procese : Concentrare, deshidratare, distilare.

Produse : Produse alimentare, medicamente, chimicale, mase plastice, derivați ai ureei, produse petrochimice.

Peste 1000 instalații în funcțiune

Cereți documentația la:

LUWA AG ZÜRICH

Anemonenstrasse 40
Telefon 52 13 00

Adresa telegrafică Luwag
Telegraf 52 268

Filiale producătoare la Paris, Frankfurt am Main, Barcelona, Sao Paulo, Charlotte U. S. A.

TACHYSTIN

DIHYDROTACHYSTERIN

ÎN HIPOCALCEMII ŞI VARIATELE SALE FORME DE MANIFESTARE,
DE EXEMPLU:
TETANIE LATENTĂ ŞI ACUTĂ, TULBURĂRI NERVOASE ŞI PSIHICE, SPASME INTESTINALE ETC.

JESTRYL

CARBACHOL

Tonic parasimpatic

ÎN ATONIE INTESTINALĂ ŞI VEZICULARĂ POSTOPERATORIE, BLOCAREA CĂILOR URINARE LA LEHUZE ŞI PROSTATICI, TAHICARDIE PAROXISMALĂ.

VEB Ankerwerk Rudolstadt

Chem. pharm. Fabrik
Deutsche Demokratische Republik

Nou
ca idee
Nou
ca execuţie
Nou
ca format

Cele 10 caracteristici principale ale aparatului **PENTI:**

- **Greutate redusă — numai 230 g**
- **Cutie metalică eloxată auriu**
- **Obiectiv de mare capacitate 1 : 3,5/30 mm**
- **Vizor încropat**
- **Reglare rapidă şi practică prin clapă de film**
- **Protejare contra expunerii suprapuse**
- **Sistem comod de introducere a filmului**
- **Contor de clişee**
- **Formatul negativului 18 × 24 mm,**
- **decl. 24 clişee pe un rulou.**

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

PRODUSE FARMACEUTICE ŞI REACTIVI

Din sortimentul produselor noastre

Bercemyl forte
Preparat hepatic superconcentra

Juvocirrhol
Hidrolizat hepatic

Mezym forte
Fermenţi de digestie ai pancreasului

Produs nou → **Antidipsin**
pentru tratarea pe cale de i gestie a diabetului (Diabet insipidus)

Alte produse

Aminoacizi „BC“

Chelaplex

Bromuri de alchil
(bromură de etil, bro mură de amil, bromu de butil)

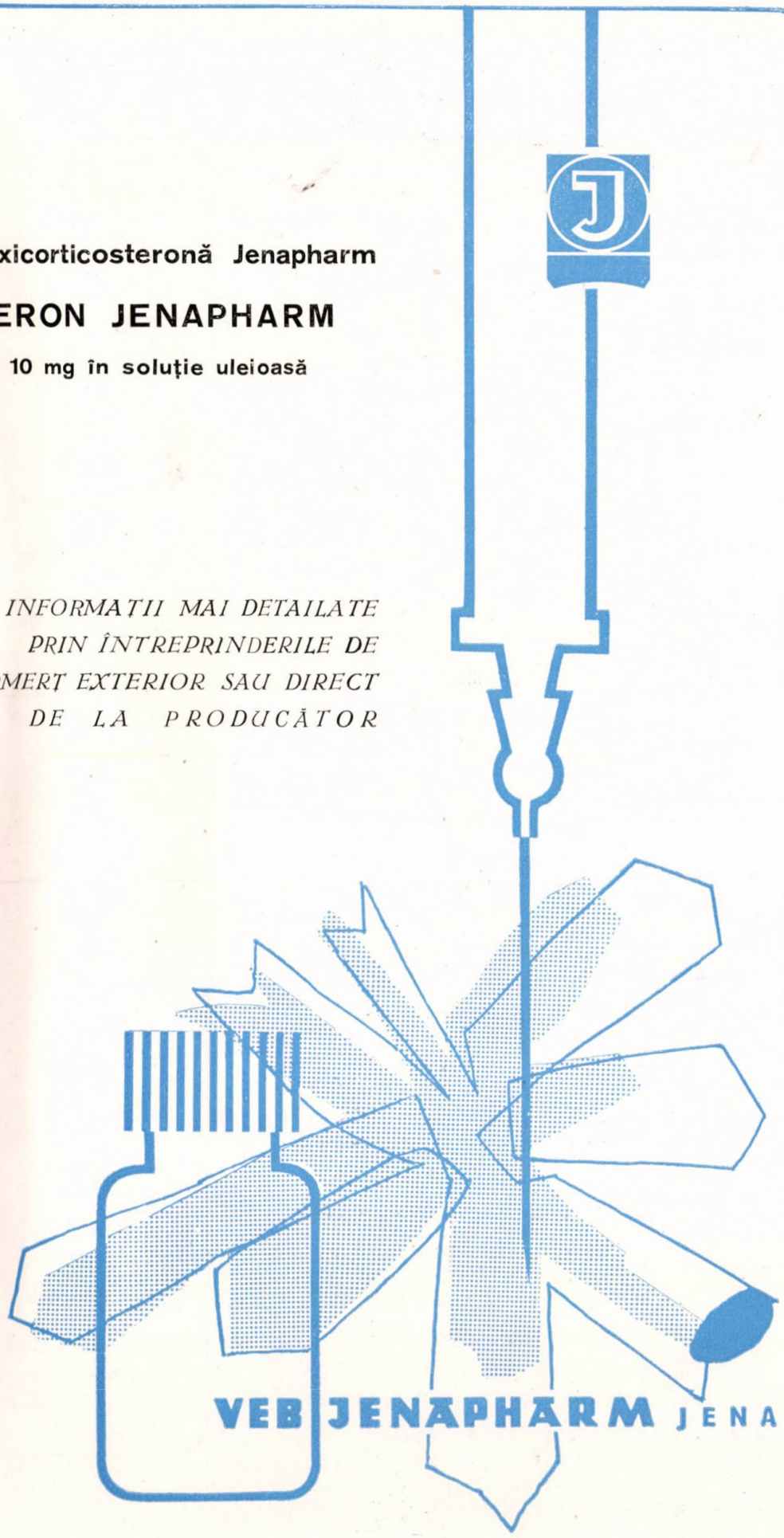
VEB BERLIN—CHEMI
BERLIN—ADLERSHOF
(fost VEB Schering Adlershof)
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBL

Acetat de dezoxicorticosteronă Jenapharm

PROGESTERON JENAPHARM

Fiole de 5 și 10 mg în soluție uleioasă

INFORMAȚII MAI DETAILATE
PRIN ÎNTREPRINDERILE DE
COMERȚ EXTERIOR SAU DIRECT
DE LA PRODUCĂTOR



VEB JENAPHARM JENA

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

O 222

ISRS

INGINERI ŞI TEHNICIENI

Citiţi publicaţiile editate de

Institutul de Studii Romino-Sovietic al Academiei Republicii Populare Romine

Analele Romino-Sovietice, seriile :

Metalurgie

Matematică-Fizică

Chimie

Revistele de Referate, seriile :

Fizică

Chimie

Matematică

Biblioteca Analelor Romino-Sovietice, seria Tehnică

Buletinul de informare ştiinţifică

care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experienţă a ştiinţei şi tehnicii sovietice şi vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii şi agenţii poştali, difuzorii de presă din întreprinderi şi instituţii şi direct la Institutul de Studii Romino-Sovietic, Bucureşti str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

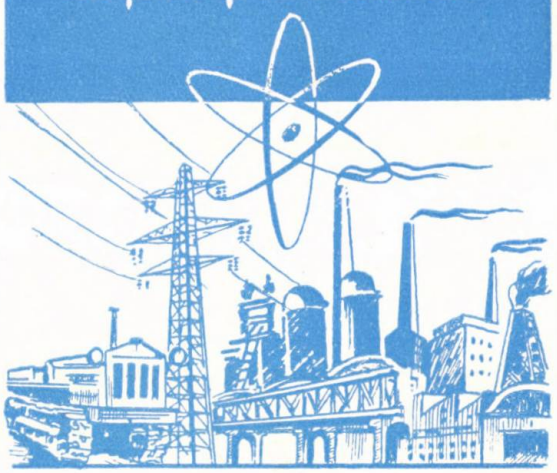
Citiţi

TEHNICA NOUĂ

ORGAN AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR

Vă informează săptămînal

ASUPRA ULTIMELOR REALIZĂRI TEHNICE DIN ŢARĂ ŞI STRĂINĂTATE



COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL : 26 LEI

Redacţia şi administraţia : Bucureşti, Calea Victoriei 118

Telefon 13.27.60 – 14.06.24

3

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 13.07.30.

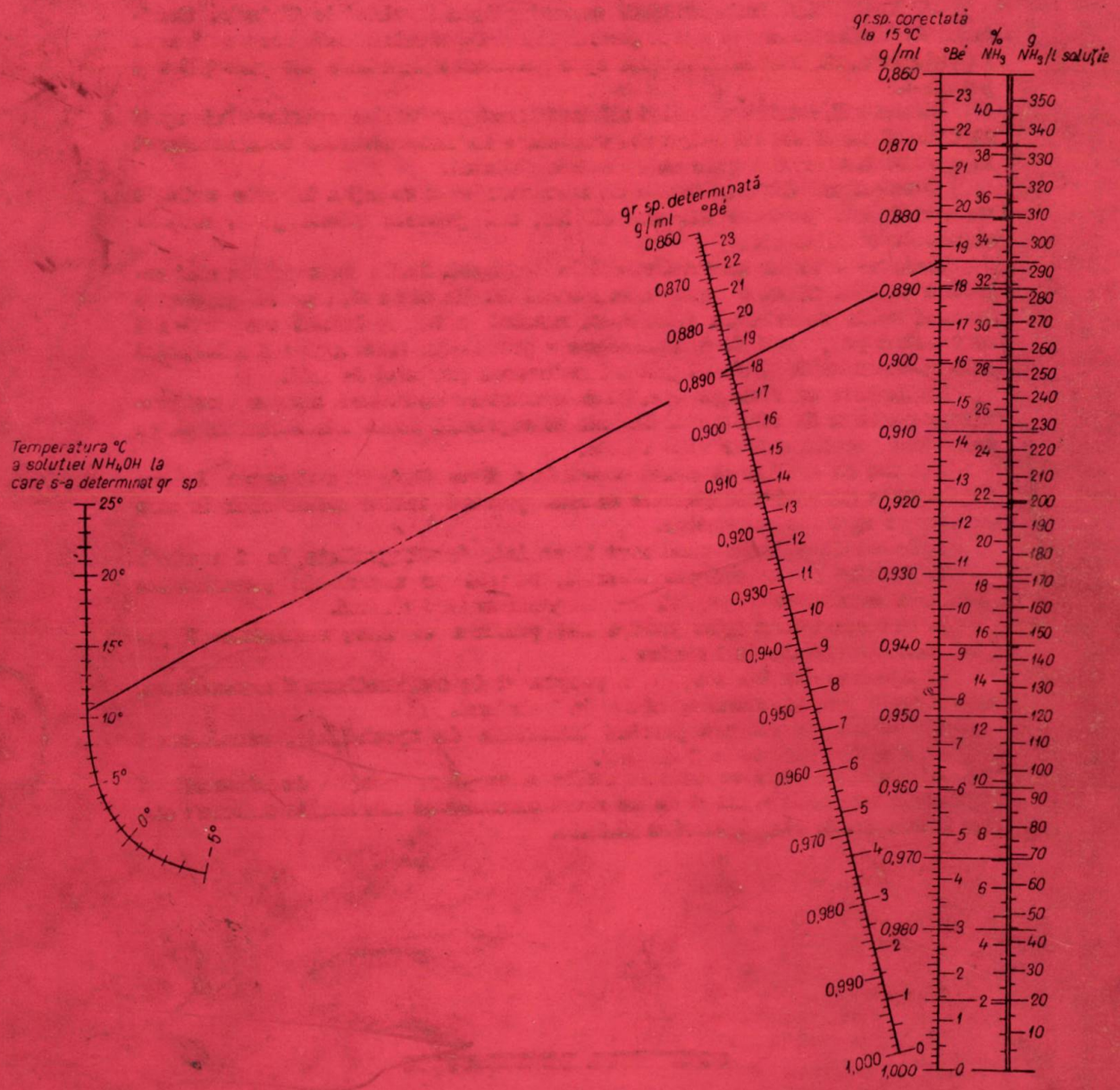
COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A. S. I. T din întreaga ţară, precum şi prin resposabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A. S. I. T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Corecţia greutăţii specifice a soluţiilor de amoniac în funcţie de temperatura °C la determinare şi concentraţiile corespunzătoare în NH_3

(după E. Berl ş. a.)



Exemplu de calcul : S-a găsit pentru soluţia de amoniac o greutate specifică de 0,891 g/ml, respectiv 18,1°Bé la temperatura de 10,5°C. Se caută greutatea specifică corectată la 15°C şi concentraţia în NH_3% şi în g/l a soluţiei amoniacale.

Se trage o dreaptă din punctul 10,5 pe linia temperaturilor de citire din stînga, cu punctul 0,891 pe linia înclinată a greutăţilor specifice şi se prelungeşte pînă la intersecţia cu verticala gr. sp. corectate la 150°C unde se citeşte gr. sp. corectată de 0,8862, respectiv 18,6°Bé la care corespunde mai departe pe orizontală concentraţia de 33% NH_3, respectiv 293 g NH_3/l.

c. 2338 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — Bucureşti

Lei 5

E 1444 6

REVISTA DE CHIMIE

R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11. nr. 10 pag. 557 - 616, Bucureşti, Octombrie, 1960

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 11, nr. 10, Octombrie 1960

CUPRINS

Pag.

N. Goldenberg, Perspectivele industriei materialelor plastice în cadrul planului de dezvoltare economică de şase ani şi rolul lor în economia naţională 557
I. Grigoriu, Utilajul chimic din uzinele de sodă calcinată considerat obiect de reglare automată 563
O. Voicu şi F. Popescu, Contribuţii la obţinerea unor produşi neionogeni cu activitate de suprafaţă din clasa eterilor poliglicolici ai alchilfenolilor şi alchilcrezolilor 569
A. Hunyar, Dezvoltarea fabricării fibrelor chimice în Republica Democrată Germană 576
S. Ghips şi I. Eisenfratz, Îmbunătăţirea metodelor de lucru privind buna utilizare a fondurilor de investiţii 578
W. H. Untermann, E. Ursescu şi V. Sîrbu, Studiul unor parametri ai procesului de obţinere a complexului calcic de clortetraciclină (aureociclină) 582

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

N. Popescu, Al. Vieru, R. Lörincz, Un nou produs în valorificarea gazelor cu tetrafluorura de siliciu 584

LABORATOR

I. Grecu, V. Handelsmann şi E. Curea, O nouă metodă de determinare volumetrică a cadmiului ca atare sau în prezenţa aluminiului şi a plumbului 587
M. Ionescu şi C. Suşman, Aplicarea metodei polarografice la analiza de serie a minereurilor complexe (Pb, Cu, Zn, Cd) 589
R. Simionovici, M. Stoianovici şi C. Ioan, Metode de control în procesul de producţie al 2-acetilamino-1,3,4-tiodiazol-6-sulfonamidei (diuramid) 591
L. Murea, B. Wermescher şi H. Beral, Aplicarea metodei de dozare amperometrică cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. 1. Studiul condiţiilor pentru dozarea fenacetinei cu soluţie de nitrit de sodiu 593

SCURTE COMUNICĂRI

M. Triculescu, Determinarea zincului alături de crom, fără separarea acestuia 596
CRONICĂ 597
DOCUMENTARE 601
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 605
BREVETE 608
RECENZII 609
ŞTIRI DIN INTREPRINDERI 614
INDICI TEHNICO-ECONOMICI 615

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

М. Гольденберг, Перспективы пластмассовой промышленности в рамках шестилетнего экономического развития и роль пластмасс в народном хозяйстве 557
И. Григориу, Вопросы автоматизации в содовой промышленности 563
О. Войку и Ф. Попеск , К вопросу получения ряда поверхностно-активных неионогенных продуктов класса полигликолевых эфиров алкилфенолов и алкилкрезолов 569
А. Хуниар, Развитие производства химических волокон в Германской Демократической Республике 576
С. Гипс и И. Айзенфрац, Усовершенствование методов работы по лучшему использованию капиталовложений 578
В. Х. Унтерманн, Е. Урсеску и В. Сырбу, Изучение некоторых параметров процесса получения кальциевого комплекса хлортетрациклина (ауреоциклина) . . . 582

СПРАВОЧНИК МОЛОДОГО ИНЖИНЕРА

Н. Попеску, А. Виеру, Р. Лоринц, Новый продукт использования фтористоводородных газов 584

ЛАБОРАТОРИЯ

И. Греку, В. Хандельсманн и Е. Куря, Новый метод волюметрического определения кадмия как такового или при наличии алюминия и свинца 587
М. Ионеску и К. Шушман, Применение полярографии для серийного анализа комплексных руд (Pb, Cu; Zn, Cd) 589
Р. Симионович, М. Стоянович и К. Иоан, Контрольные методы производственного процесса 2-ацетиламино-1,3,4-тиодиазол-5-сульфонамида (диурамида). 591
Л. Муря, Б. Вермешер и Х. Берал, Амперометрический анализ с двумя индикаторными электродами для контроля медикаментов. 1. Исследование условий определения фенацетина раствором нитрита натрия. 593

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Трикулеску, Определение цинка при наличии хрома, без отделения последнего. 596

ХРОНИКА 597
ДОКУМЕНТАЦИЯ 601
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 605
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 615

О. Войку и Ф. Попеску: **К вопросу получения ряда поверхностно-активных неионогенных продуктов класса полигликолевых эфиров алкилфенолов и алкилкрезолов.**

Исходя от синтезированных автором алкилфенолов и алкилкрезолов, проведено их конденсирование с разнообразным количеством молекул окиси этилена, в пределах от 3—55 молекул, причем получены продукты высокой степени полиоксиэтилирования. Указаны все неионогенные поверхностно-активные вещества, полученные в условиях работы, а также их основные характеристики.

Д. К. 547.422.22—931 : 547.562.4 : 547.563.4 . 66.092.46
Rev. Chimie 11, 10, p. 569

В. Х. Унтерманн, Е. Урсеску и В. Сырбу: **Изучение некоторых параметров процесса получения кальциевого комплекса хлортетрациклина (ауреоциклина).**

Изучены технологические условия получения соответствующего кальциевого комплекса хлортетрациклина. Установлено оптимальное значение *p*H при окислении ферментационной жидкости, влияние *p*H на стабильность хлортетрациклина в маточном растворе, а также оптимальное значение *p*H при осаждении хлортетрациклина в виде кальциевого комплекса,

Определена степень инактивирования хлортетрациклина в кальциевом комплексе, во времени, в зависимости от *p*H.

Д. К. 615.779.933
Rev. Chimie 11, 10, p. 582

И. Греку, В. Хандельсманн и Е. Куря: **Новый метод волюметрического определения кадмия как такового или при наличии алюминия и свинца.**

Метод основан на первичном осаждении Al^{3+} в виде $Al(OH)_3$ при обработке избытком 4%—го раствора пирамидона и $[Cd(C_{13}H_{17}ON_3)_2(SCN)_2]$ с известным избытком раствора NH_4SCH 0,1 Н. при наличии избыточного количества раствора пирамидона, которым вначале осаждался Al^{3+}.

После отделения осадка, известное количество $AgNO_3$ 0, 1 *H* титруется фильтратом, содержащим в избытке NH_4SCN, с использованием железных квасцов в качестве индикатора.

При определении Cd^{2+} в присутствии Pb^{+2}, свинец вначале осаждается 20%-ным раствором сульфата натрия.

Д. К. 545.48 :545.24
Rev. Chimie 11, 10, p. 587

Р. Симионович, М. Стоянович и К. Иоан: **Контрольные методы производственного процесса 2—ацетиламино—1, 3, 4—тиодиазол—5—сульфонамида (диурамида).**

В Научно-исследовательском химикофармацевтическом институте проведен синтез диурамида, причем проанализированы как сырье, так и промежуточные продукты и окончательный продукт. В статье приводятся аналитические исследования обеих промежуточных фаз: 2-амино-1, 3, 4-тиодиазол-5-тиол и 2-ацетиламино-1, 3, 4-тиодиазол-5-тиол, и также данные по конечному продукту.

Д. К. 547.794.3 : 547.51.52
Rev. Chimie 11, 10, p. 591

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

N Goldenberg. Die Perspektiven der Kunststoffindustrie im Rahmen des Sechsjahresplanes der wirtschaftlichen Entwicklung und deren Bedeutung für die Volkswirtschaft 557
I. Grigoriu, Automatisierungsprobleme in der Sodaindustrie 563
O. Voicu und F. Popescu, Beträge zur Erzeugung von nichtionogenen oberflächenaktiven Produkten vom Typ der Polyglykoläther der Alkylphenole und Cresole 569
A. Hunyar, Die Entwicklung der Chemiefasernindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik 576
S. Ghips und I. Eisenfratz, Die Verbesserung der Arbeitsmethoden bei der richtigen Anwendung der Kapitalanlagen 578
W. H. Untermann, E. Ursescu und V. Sîrbu, Das Studium einiger Parameter des Herstellungsprozesses für die Calciumkomplexverbindung von Chlortetracyclin (Aureocyclin) 582

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

N. Popescu, Al. Vieru und R. Lörincz, Ein neues Produkt bei der Verwertung von fluorwasserstoffhaltigen Gasen 584

LABORATORIUM

I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea, Eine neue volumetrische Bestimmungsmethode für Cadmium allein oder in Gegenwart von Aluminium und Blei 587
M. Ionescu und C. Suşman, Die Anwendung der polarographischen Methode in der Serienanalyse von Komplexerzen (Pb, Cu, Zn, Cd) 589
R. Simionovici, M. Stoianovici und C. Ioan, Kontrollmethoden im Herstellungsprozess von 2-Acetylamino-1,3,4-thyodiazol-5-sulphonamid (Diuramid) . 591
L. Murea, B. Wermescher und H. Beral, Die Anwendung der amperometrischen Bestimmungsmethode mit zwei Indikatorenelektroden in dem Arzneimittelprüfverfahren. 1. Das Studium der Bedingungen für die Bestimmung von Phenacetin mit Natriumnitritlösung 593

KURZBERICHTE

M. Triculescu, Die Bestimmung von Zink in Gegenwart von Chrom ohne vorangehende Trennung des letzteren 596
CHRONIK 597
DOKUMENTIERUNG 601
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . 605
TECHNISCH – WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN 615

O. Voicu und F. Popescu: **Beiträge zur Erzeugung von nichtionogenen oberflächenaktiven Produkten vom Typ der Polyglykoläther der Alkylphenole und Cresole.**

Die vom Verfasser sinthetisierten Alkylphenole und Cresole wurden mit einer veränderlichen Anzahl von Ethylenoxydmolekülen kondensiert (3—55 Molekülen). Man erhielt Produkte mit einem erhöhten Poliethoxilierungsgrad.

Es werden die Arbeitsbedingungen und einige wichtige Charakteristiken der erzeugten Produkte erörtert.

D.K. 547.422.22-931:547.562.4:547.563.4:66.092.46

Rev. Chim. 11, 10, p. 569

W. H. Untermann, E. Ursescu und V. Sîrbu: **Das Studium einiger Parameter des Hertellungsprozesses für die Calciumkomplexverbindung von Chlortetracyclin (Aureocyclin).**

Es wurden die technologischen Bedingungen der Herstellung einer Calciumkomplexverbindung des Chlortetracyclins untersucht (der optimale *p*H-Wert bei der Ansäuerung der Gärungsflüssigkeit, der Einfluss des *p*H auf die Stabilität von Chlortetracyclin und der nativen Lösung, der optimale *p*H-Wert bei der Fällung des Chlortetracyclins als Calciumkomplex). Es wurde der Inaktivierungsgrad von Chlortetracyclin im Calciumkomplex zeitlich in Abhängigkeit vom *p*H-Wert bestimmt.

D.K. 615.779.933

Rev. Chim. 11, 10, p. 582

I. Grecu, V. Handelsmann und E. Curea: **Eine neue volumetrische Bestimmungsmethode für Cadmium allein oder in Gegenwart von Aluminium und Blei.**

Die Methode beruht auf der Fällung von Al^{3+} als $Al(OH)_3$ mit einer Lösung von Pyramidon 4% und $[Cd\ (C_{13}H_{17}ON_3)_2]\ (SCN)_2$ mit einem bestimmten Überschuss einer Lösung von NH_4SCN 0,1 *n*.

Nach Trennung des Niederschlages wird eine bestimmte Menge von $AgNO_3$ 0,1 *n* mit dem, die überschüssige Menge von NH_4SCN enthaltenden Filtrat in Gegenwart von Ferrialaun als Indikator titriert.

Bei der Bestimmung von Cd^{2+} in Gegenwart von Pb^{2+}, wird das Blei anfänglich mit einer 20%-igen Natriumsulfatlösung gefällt.

D.K. 546.48:545.24

Rev. Chim. 11, 10, p. 587

R. Simionovici, M. Stoianovici und C. Ioan: **Kontrollmethoden im Herstellungsprozess von 2 - Acetylamino - 1,3,4 - thyodiazol-5-sulphonamid (Diuramid).**

Der Artikel enthält die Beschreibung der analytischen Untersuchungen betreffs der zwei wichtigeren Zwischenphasen in der Synthese von Diuramid u. z.: 2-Amino-1,3,4-thyodiazol-5-thyol und 2-Acetyl-amino-1,3,4-thyodiazol-5-thyol, wie auch des Endproduktes die im Chemisch-Pharmazeutischem Forschungsinstitut durchgeführt wurden.

D.K. 547.794.3:547.541.52

Rev. Chim. 11, 10, p. 591

SOMMAIRE

Pag.

N. Goldenberg, Les perspectives de l'industrie des matières plastiques dans le plan de développement économique de six ans et leurs rôle dans l'économique nationale 557
I. Grigoriu, Problemès d'automatisation dans l'industrie de la soude calcinée . 563
O. Voicu et F. Popescu, Contributions à l'obtention de certains produits non-ionogènes ayant une activité superficielle, de la classe des éthers polyglycoliques des alkylphénols et des alkylcrésols 569
A. Hunyar, Le développement de la fabrication des fibres chimiques dans la République Démocratique Allemande 576
S. Ghips et I. Eisenfratz, L'amelioration des méthodes de travail pour l'utilisation rationnelle des fonds d'investissements 578
W. H. Untermann, E. Ursescu et V. Sîrbu, L'étude de certains paramètres du procès d'obtention du complèxe calcique de chlortétracycline (auréocycline) 582

GUIDE DU JEUNE INGENIEUR

N. Popescu, Al. Vieru et R. Lörincz, Un nouveau produit obtenu pendant la valorification des gazes fluorhydriques 584

LABORATOIRE

I. Grecu, V. Handelsmann et E. Curea, Une nouvelle méthode de dosage volumetrique du cadmium comme tel, ou en présence de l'aluminium et du plomb 587
M. Ionescu et C. Suşman, Application de la méthode polarográphique à l'analyse en serie des minérais complèxes (Pb, Cu, Zn, Cd) 589
R. Simionovici, M. Stoianovici et C. Ioan, Méthodes de contrôle au cours du procès de production du 2-acétylamino-1,3,4,-thiodiazol-5-sulphonamide (diuramid)
L. Murea, B. Wermescher et H. Beral, Application de la méthode de dosage ampèrometrique à l'aide de deux électrodes, dans le contrôle des médicaments. 1. L'étude des conditions pour le dosage de la phénacetine à l'aide d'une solution de nitrite de sodium . . . . . .

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. Triculescu, Le dosage du zinc en présence du chrome, sans la séparation de ce dernier 596

CHRONIQUE 597
DOCUMENTATION 601
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 605
INDEXES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES 615

O. Voicu et F. Popescu: **Contributions à l'obtetion de certains produits non-ionogènes ayant une activité superficielle, de la classe des éthers polyglycoliques des alkylphénols et des alkylcrésols.**

Partant des alkylphénols et des alkylcrésols sinthétisés par l'auteur, on a réussi à les condenser au moyen d'un nombre variable de molecules d'oxyde d'éthylène, de 3 á 55 molecules, obtenant des produits possédant un degré supérieur de polyoxyéthylation. Ou présente la gamme des produits tensioactifs non-ionogènes obtenus dans les conditions de travail et quelques charactéristiques importantes de ces produits.

C. D. 547, 422.22-931:547.562.4:547.563.4:66.092.46
Rev. Chim. 11, 10, p. 569

W. H. Untermann, E. Ursescu et V. Sîrbu: **L'étude de certains paramètres du procès d'obtention du complèxe calcique de chlortétracycline (auréocycline).**

On étudie les conditions technologiques pour l'obtention d'un complèxe calcique de chlortétracycline ayant les qualités requises. On a établi le *p*H optimum pour aciduler le liquide de fermentation, l'influence du *p*H sur la stabilité de la chlortétracycline contenue dans la solution native, ainsi que le *p*H optimum pendant la précipitation de la chlortétracycline sous forme de complèxe calcique.

On a déterminé le degré de inactivation de la chlortétracycline contenue dans le complèxe calcique pendant un certain interval de temps, en fonction du *p*H.

C. D. 615.779.933
Rev. Chim. 11, 10, p. 582

I. Grecu, V. Handelsmann et E. Curea: **Une nouvelle méthode de dosage volumetrique du cadmium comme tel, ou en présence de Paluminium et du plomb.**

La méthode est fondée sur la precipitation initiale du Al^{3+} sous forme de $Al(OH)_3$ soumis á l'action d'un excès de solution de pyramidon 4% et $[Cd(C_{13}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$ qui est une combinaison complèxe peu soluble, avec un excès déterminé de solution de NH_4SCN 0,1 *n*, en présence de l'excès de solution de pyramidon au moyen duquel on a effectué la précipitation initiale du Al^{3+}.

Après avoir séparé le précipité, on titre une quantité connue de $AgNO_3$ 0,1 *n* a l'aide du nitrate qui contient l'excès de NH_4SCN, en utilisant l'alaun férrique comme indicateur.

Pour le dosage du Cd^{2+} en présence du Pb^{2+}, le plomb este précipité initialement á l'aide d'une solution sulphate de soude 20%.

C. D. 546.48:545.24
Rev. Chim. 11, 10, p. 587

R. Simionovici, M. Stoianovici et C. Ioan: **Méthodes de contrôle au cours du procès de production du 2-acétylamino-1,3,4,-thiodiazol-5-sulphonamide (diuramid).**

A l'Institut de recherches chimiques et farmaceutiques on a étudié la synthèse du diuramid, en analysant les matières premières, ainsi que les produits intermédiaires et le produit fini. Dans cet article on présente les recherches analytiques concernant les deux phases intermédiaires les plus importantes et notamment : 2-amino-1,3,4-tiodiazol-5-thiol et 2-acétylamino-1,3,4-tiodiazol-5-thiol, ainsi que les phases ayant traît au produit fini.

C. D. 547.794.3:547.541.52
Rev. Chim. 11, 10, p. 591

CONTENTS

	Pag.
N. Goldenberg, The perspectives of the plastics industry within the six-year plan of economic development and their role in the national economy	557
I. Grigoriu, Automatisation problems in the soda industry	563
O. Voicu and F. Popescu, Contributions to the obtention of some nonionic surface active products of the type of poliglycolic ethers of the alkylphenols and alkylcresols	569
A. Hunyar, The developement of the chemical fibres industry in the German Democratic Republic	576
S. Ghips and I. Eisenfratz, The improvement of the operating methods in view of the right utilisation of the investments fonds	578
W. H. Untermann, E. Ursescu, and V. Sîrbu: The study of some parameters in the obtention process of the calcium complex of chlortetracycline (Aureocycline)	582
THE JOUNG ENGINEER'S GUIDE	
N. Popescu, Al. Vieru and R. Lörincz, A new product in the utilisation of fluorhydric gases	584
LABORATORY	
I. Grecu, V. Handelsmann and E. Curea, A new method for the volumetric determination of cadmium alone or in the presence of aluminium and lead	587
M. Ionescu and C. Suşman, The application of the polarographic method to the current analysis of complex rocks (Pb, Cu, Zn, Cd)	589
R. Simionovici, M. Stoianovici and C. Ioan, Control methods in the obtention process of 2-acetylamino-1,3,4-thyodiazol-5-sulphonamide (Diuramid)	591
L. Murea, B. Wermescher and H. Beral, The application of the amperometric determination method with two indicating electrodes in the control of pharmaceutical products. 1. The study of the conditions for the determination of phenacetine with a solution of sodium nitrite	593
BRIEF REPORTS	
M. Triculescu, The determination of zinc in the presence of chromium without separating the last	596
CHRONICAL	597
DOCUMENTATION	601
ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WARLD	605
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	615

O. Voicu and F. Popescu: **Contributions to the obtention of some nonionic surface active products of the type of poliglycolic ethers of the alkylphenols and alkylcrezols.**

The author condensed the synthesized alkylphenols and alkylcrezols with a variable number of ethylene oxide molecules (3-55 molecules), obtaining products with higher polioxyethylation steps.

The article presents the operating conditions and some of the most important characteristics of these products.

D.C. 547.422.22-931:547.562.4:547.563.4:66.092.46

Rev. Chim. 11, 10, p. 569

W. H. Untermann, E. Ursescu and V. Sîrbu: **The study of some parametres in the obtention process of the calcium complex of chlortetracycline (Aureocycline).**

The authors studied the technological conditions of the obtention of a high quality calcium complex of chlortetracycline (the optimal *p*H at the acidifying of the fermentation liquid, the influence of *p*H on the stability of chlortetracycline in the native solution, the optimal *p*H at the precipitation of chlortetracycline as calcium complex).

They also determined periodically the inactivation step of the chlortetracycline in the complex in function, of the *p*H value.

D.C. 615.779.933

Rev. Chim. 11, 10, p. 582

I. Grecu, V. Handelsmann and. E. Curea: **A new method for the volumetric determination of cadmium alone or in the presence of aluminium and lead.**

The method is based on the initial precipitation of Al^{3+} as $Al(OH)_3$ by treeting with an excess of solution 4% of pyramidon and of $[Cd\ (C_{13}H_{17}ON_3)_2]\ (SCN)_2$, a highly insoluble complex with a known excess of a solution NH_4SCN 0,1 *n*. After the separation of the precipitate, the filtrate, containing the excess of NH_4SCN is titrated with a definit amount of $AgNO_3$ 0,1 *n* in the presence of ferric alum as indicator.

The determination of Cd^{2+} in the presence of Pb^{2+} is carried out after the initial precipitation of lead with a solution of sodium sulphate 20%.

D.C. 546.48:545-24

Rev. Chim. 11, 10, p. 587

R. Simionovici, M. Stoianovici and C. Ioan: **Control methods in the obtention process of 2-acetylamino-1,3,4-thyodiazol-5-sulphonamide (Diuramid).**

The article contents the analytical studies concerning the two important intermediate phases in the synthesis of diuramid: 2-amino-1,3,4-thyodiazol-5-thyol and 2-acetylamino-1.3,4-thyodiazol-5-thyol, as well as those of the end product, elaborated at the Chemical-Pharmaceutical Research Institute.

D.C. 547.794.3:547.541.52

Rev. Chim. 11, 10, p. 591

E 1446

MÜSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1883

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 10 Octombrie 1960

PERSPECTIVELE INDUSTRIEI MATERIALELOR PLASTICE ÎN CADRUL PLANULUI DE ŞASE ANI ŞI ROLUL LOR ÎN ECONOMIA NAŢIONALĂ

Ing. N. Goldenberg

Lucrătorii din industria chimică alături de întregul popor muncitor au privit cu mîndrie bilanţul realizărilor obţinute între anii 1956 şi 1960, şi cu încredere în viitor prevederile planului de şase ani prezentate de tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej în Raportul C.C. al P.M.R. la Congresul al III-lea al P.M.R.

Ţara noastră, care în trecutul apropiat era numai o sursă de materii prime şi o piaţă de desfacere pentru marile trusturi chimice imperialiste, a pus în anii regimului democrat popular bazele unei industrii chimice proprii care satisface multe din nevoile interne dispunînd în unele cazuri chiar de posibilităţi de export.

Încă de la Conferinţa Naţională a P.C.R., dezvoltarea industriei chimice a fost în permanenta atenţie a partidului, deoarece această dezvoltare înseamnă, pe lîngă valorificarea la nivel superior a bogatelor resurse naturale ale ţării, o condiţie importantă a progresului tehnic în toate ramurile economiei. Dezvoltarea industriei mijloacelor de producţie şi în primul rînd construcţia de maşini şi de echipament electric, a industriei bunurilor de consum şi în special a industriei textile şi a pielăriei, dezvoltarea modernă a agriculturii socialiste presupune o largă şi variată gamă de produse de bună calitate ale industriei chimice, fabricate pe scară mare şi la preţ de cost scăzut.

Asigurarea populaţiei cu medicamentele necesare pentru păstrarea sănătăţii, dezvoltarea industriei poligrafice, a radiodifuziunii şi televiziunii sînt legate indisolubil de industria chimică.

Un loc important în cadrul dezvoltării industriei chimice îl ocupă producţia polimerilor sintetici şi pe baza lor a materialelor plastice.

În regimul burghezo-moşieresc „industria materialelor plastice" era reprezentată la noi în ţară de cîteva ateliere care presau fenoplaste sau modelau celuloid. Originea acestor ateliere merită a fi cunoscută fiind foarte semnificativă. Cînd în ţările occidentale au apărut utilaje de mare productivitate, folosirea preselor manuale devenise nerentabilă şi atunci au fost exportate în Romînia unde preţul derizoriu al mîinii de lucru compensa productivitatea slabă a maşinilor.

Primul material plastic realizat în ţară cu mijloace improvizate, în primii ani după naţionalizare, a fost praful de presare din răşină fenol-formaldehidică, care a avut de aceea un mare succes.

În puţinii ani care au trecut de atunci, industria materialelor plastice a devenit însă o realitate.

Astăzi se fabrică în ţară cantităţi mari de cleiuri de uree formaldehidă pentru nevoile industriei de prelucrare a lemnului. Fabricarea de prafuri de presare din răşini fenolice şi din uree s-a mărit şi s-a îmbunătăţit. La Săvineşti, uzina de poliamide produce şi granule de relon pentru formarea prin injecţie, iar la Turda a intrat în funcţiune noua secţie de C.P.V.

Se produce pe scară semi-industrială sticlă organică şi celuloid, iar recent a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea acetatului de polivinil.

La uzinele „C. Istrati" din Bucureşti funcţionează o staţie pilot pentru răşini epoxidice. La I. I. S. „Solventul" din Timişoara a început şi se prevede o largă dezvoltare pentru industria de plastifianţi pe bază de materii prime indigene.

Alături de industria de sinteză a polimerilor s-au pus bazele unei industrii prelucrătoare a materialelor plastice. S-au dezvoltat secţii de presare a fenoplastelor la Combinatul chimic

nr. 1, Fabrica de mase plastice Buzău și într-o serie de uzine ale M.I.G.

Pentru prelucrarea materialelor termoplastice a fost înființată fabrica de mase plastice „București", uzină modernă echipată la nivelul tehnicii moderne.

În profilul întreprinderii „Anticoroziv", folosirea materialelor plastice pentru construcția și protecția utilajului supus coroziunii ocupă un loc de bază și aici se realizează pe lîngă lucrări de confecție și unele materiale specifice acestui domeniu, cum ar fi cele pe bază de grafit. Recent la F. M. P. Buzău a intrat în funcțiune o secție nouă pentru producția spumelor vinilice.

Întreprinderile: „Bela Breiner" și „Dermatina" din Timișoara, „Chaia Lifschitz" din Oradea, „Celuloidul" din București și „Flamura Roșie" din Sibiu aparținînd M.I.B.C. produc o largă gamă de bunuri de consum din materiale plastice. În cadrul M.I.G. s-a construit și funcționează o uzină modernă de materiale fenolice stratificate, Fabrica de cabluri și materiale electroizolante, construită cu ajutorul frățesc al U.R.S.S.

Așa cum se arăta în Raportul C.C. al P.M.R. la Congresul al III-lea al partidului, în anul 1959 producția de materiale plastice și rășini sintetice atinsese 6 600 t. Acest volum a reprezentat acoperirea numai a unei mici părți din nevoile de materiale plastice ale țării. Importanța acestor realizări nu se reduce numai la producția de materiale.

În perioada în care s-au realizat obiectivele de mai sus s-au format și s-au verificat practic posibilitățile colectivelor de cercetători, de proiectanți și de constructori care au trebuit să devină specialiști într-un domeniu cu totul nou.

În același timp această perioadă a avut un rol însemnat pentru organizarea prelucrării materialelor și pentru familiarizarea industriei și populației cu aceste materiale.

Conform Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R. pentru planul de șase ani producția de materiale plastice și rășini sintetice va crește de 14 ori față de anul 1959, atingînd în anul 1965 un volum de 95 000 t. Această producție va crește în continuare, astfel că în 1975 R.P.R. se va situa între țările avansate ale lumii în ceea ce privește producția și consumul de materiale plastice pe cap de locuitor.

Atingerea obiectivelor prevăzute în planul de șase ani presupune realizarea unor investiții mari pentru a pune în funcțiune capacitățile de producție corespunzătoare. Un loc important îl ocupă Combinatul chimic de la Onești-Borzești care se construiește cu ajutorul U.R.S.S. Acest combinat va produce, printre altele, și circa 36 000 t C.P.V. și copolimeri ai acesteia precum și diverse produse intermediare sau auxiliare pentru alte industrii de materiale plastice.

Se prevede înființarea de uzine chimice moderne, a unei uzine de mare capacitate pentru prelucrarea materialelor termoplastice, extinderea actualelor secții și uzine etc. Alte domenii ale industriei chimice vor furniza diverse materii prime, intermediari și auxiliari pentru industria chimică, industria materialelor plastice făcînd parte integrantă dintr-un mare angrenaj de valorificare superioară a resurselor naturale ale țării.

Necesitatea producției de materiale plastice a fost des subliniată în lucrările Congresului al III-lea al P.M.R. Așa cum arăta tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej în Raportul prezentat la Congres, în dezbaterea proiectului de Directive: „În întreprinderile constructoare de mașini s-au făcut numeroase propuneri concrete de înlocuire a unor piese confecționate din oțel și metale neferoase cu altele din mase plastice care permit reducerea greutății mașinilor, creșterea productivității muncii și ieftinirea produselor".

În capitolul privitor la industria chimică Raportul arată: „Ținînd seamă de utilizarea tot mai largă a maselor plastice și a rășinilor sintetice în industriile constructoare de mașini, lemnului, în construcții, în ambalarea produselor și la fabricarea bunurilor de consum, producția acestor materiale va ajunge în anul 1965 la peste 95 000 t. Va fi dezvoltată producția unui sortiment variat de asemenea produse printre care policlorura de vinil, polietilena, acetatul de vinil, polistiren și altele".

În cuvîntarea sa la Congres tov. Chivu Stoica, membru al Biroului Politic al C.C. al P.M.R. și președinte al Consiliului de Miniștri a subliniat necesitatea lichidării rămînerii în urmă în producția unor materiale plastice importante, cum sînt rășinile poliesterice, rășinile melaminice și alte rășini.

Ocupîndu-se de problema construcțiilor de locuințe tov. Petre Borilă, membru al Biroului Politic al C.C. al P.M.R. și vice președinte al Consiliului de Miniștri a arătat că materialele plastice trebuie să aibă un rol important în realizarea programului de construcții, prin reducerea prețului de cost și a timpului de execuție a apartamentelor, îmbunătățind totodată confortul și înfrumusețînd noile case ale oamenilor muncii.

În recenta Hotărîre a C.C. al P.M.R. și Consiliului de Miniștri al R.P.R. cu privire la ridicarea nivelului tehnic al producției se arată:

„Este necesar să se dea o atenție deosebită asimilării de noi materiale care sînt necesare dezvoltării diferitelor ramuri și care vor permite eliminarea sau reducerea unor importuri,

crearea de noi disponibilități de export, fabricarea de produse cu caracteristici superioare, înlocuirea unor materiale deficitare".

După cum se știe, materialele plastice pot contribui cu succes la realizarea sarcinilor trasate de Hotărîre.

Printre cele 95 000 t materiale plastice și rășini sintetice ce se vor fabrica în 1965 vor fi numeroase produse cunoscute și în prezent la noi în țară, dar care vor primi noi utilizări, precum și produse noi, încă nefolosite.

Clorura de polivinil *va fi materialul plastic cu cea mai mare pondere, producția ei atingînd, în anul 1965, 42 000 t. Majoritatea acestei cantități se va produce prin sinteză în suspensie care dă un polimer mai pur și cu calități de utilizare superioare.*

Aceasta este de altfel și tendința de dezvoltare a producției de C.P.V. pe plan mondial.

Prelucrarea C.P.V. va fi asigurată de către o nouă unitate cît și de către unitățile existente care vor fi în această perioadă dezvoltate și modernizate. O mare cantitate de C.P.V. va fi consumată în sectorul de construcții. Se prevede o fabricație importantă de pardoseli care va fi realizată pe linii moderne de calandrare aproape în întregime automatizate.

Pînă în prezent în țară s-au produs dale numai cu caracter experimental, iar covorul cu suport textil fabricat pe scară industrială se producea cu o tehnologie nespecifică acestui produs și cu o productivitate mică. Trecerea la fabricație pe linie de calandrare va permite obținerea pardoselilor cu două și trei straturi care sînt calitativ superioare și în același timp mai ieftine. Pentru acest produs vor trebui studiate din timp materialele de umplutură din țară și va trebui extinsă producția de copolimer clorură-acetat de vinil, care are o mai bună aderență față de umplutură cerînd în același timp un consum de plastifianți mai redus.

Se va extinde fabricația de conducte pentru rețelele de apă. Aceste conducte care se fabrică azi la fabrica de mase plastice „București" s-au dovedit a fi corespunzătoare normelor de încercare celor mai severe și producția lor este acum pusă la punct.

Dificultățile de utilizare rezultate de pe urma întîrzierii fabricației de fitinguri sînt în curs de lichidare, dar experiența a arătat că pentru noile capacități de producție, proiectarea și construcția de matrițe pentru fitinguri trebuie începută cu un mare avans față de procurarea și montarea utilajului de bază.

O parte din tuburile din C.P.V. sînt destinate protecției conductorilor în rețelele electrice. În înlocuirea tuburilor tip Bergman s-a obținut o experiență pozitivă care s-a generalizat în întreaga țară. Pentru înlocuirea tuburilor tip Panzer rămîne de rezolvat problema alegerii unor tipuri corespunzătoare de fitinguri, problemă în care și experiența altor țări este foarte sumară.

Tot pentru construcții se vor produce și alte materiale a căror pondere în consumul de C.P.V. va fi ceva mai mică.

Astfel, se vor produce spume rigide și flexibile, izolații tip fagure (în prezent în producție experimentală) tapete, plinte, scafe, profile pentru scări etc.

O cantitate însemnată de C.P.V. va fi utilizată pentru plăci, conducte și armături destinate construcției de utilaj pentru industria chimică, alimentară, tăbăcărie, galvanoplastie etc. Experiența întreprinderii „Anticoroziv" a confirmat posibilitățile pe care le oferă C.P.V. în acest domeniu, dar pentru a reduce costurile de fabricație este necesar să se studieze tipizarea unor elemente de construcție în vederea fabricației în serie, în special pentru armături care astăzi se fac prin uzinare și sînt foarte scumpe.

Se va lărgi utilizarea C.P.V. în izolarea conductorilor electrici, care în prezent sînt fabricați de F.C.M.E. și „Industria Sîrmei" și de I.I.L. „Lazăr Ödon". În acest scop va trebui lărgit actualul sortiment în vederea obținerii de noi tipuri de izolații pentru condiții speciale de lucru (temperaturi scăzute, medii grase etc.).

C.P.V. își va găsi multe utilizări în fabricația ambalajelor rigide și plastifiate, pentru produse industriale și bunuri de consum. Această categorie de utilizări, pe lîngă că cere mașini automate de format, ambalat și imprimat cu mare productivitate, impune efectuarea unor studii foarte detaliate asupra compatibilității dintre amblaje și conținut.

Ținînd seamă de caracterul de durată al acestor încercări (pentru cunoașterea posibilităților de depozitare), se poate aprecia că lucrul în această direcție trebuie început încă de pe acum.

Fabricația foliilor pentru confecții de îmbrăcăminte, perdele, fețe de masă etc. se va extinde și se va moderniza la I.I.S. „Bela Breiner" din Timișoara, unde se află în curs de montaj una dintre cele mai moderne linii de fabricație. Pentru valorificarea posibilităților oferite de acest utilaj este necesar să se elaboreze amestecuri superioare folosind plastifianți care conferă o bună comportare la frig și au o bună permanență precum și stabilizatori eficace la lumină.

O altă categorie foarte importantă de polimeri a căror producție industrială se va realiza în șesenal este aceea a poliolefinelor, reprezentată în principal de polietilenă.

Polietilena este bine cunoscută la noi în țară printr-o mare varietate de bunuri de consum, ambalaje și unele articole tehnice.

În anii următori se prevede, pe lîngă extinderea acestor sortimente, o masivă creştere a producţiei de articole industriale.

Astfel, se vor fabrica conducte pentru reţele exterioare de apă (deoarece se comportă la îngheţ mai bine ca cele de C.P.V.), conducte pentru irigaţii (pe lîngă cele de C.P.V. utilizate încă din anul 1958), conducte, plăci şi armături pentru construcţia utilajului chimic. Pînă în prezent polietilena a fost utilizată cu succes sub formă de plăci în domeniul construcţiei de băi galvanice, precum şi pentru o serie de elemente de construcţii în sectorul agricol. Procedeul original de sinteză elaborat de colectivul acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu a dus la obţinerea unei polietilene cu proprietăţi foarte interesante, deoarece polietilena obţinută are greutăţi moleculare nemaiîntîlnite la produsele realizate prin celelalte metode. Vor trebui întreprinse însă cercetări speciale pentru găsirea condiţiilor de prelucrare a unor asemenea polimeri deoarece tehnologiile uzuale sînt nesatisfăcătoare.

Polietilena îşi va găsi largi aplicaţii sub forma foliilor suflate pentru ambalaje şi confecţii, produse realizate astăzi curent de către fabrica de mase plastice „Bucureşti". Aceste folii s-au utilizat cu rezultate promiţătoare şi la construcţia serelor şi a răsadniţelor care pot deveni foarte economice dacă se va reuşi stabilizarea polietilenei la lumină, astfel ca acoperirile să dureze mai mulţi ani.

În agricultură şi în special în cultura legumelor polietilena va fi utilizată şi pentru căptuşirea canalelor de irigaţie împotriva pierderilor de apă în sol ca şi pentru confecţia aşa-numitelor ecrane perforate. Aceste ecrane sînt folii de culoare neagră (pentru a fi mai stabile la lumină şi a absorbi radiaţiile calde), se întind în grădini astfel ca prin perforaţii să treacă răsadurile. Ecranele reţin căldura solului, canalizează apa spre răsaduri şi fiind obscure împiedică creşterea buruienilor între legume. Pe această cale se obţin sporuri de recoltă care fac rentabilă folosirea acestor ecrane.

Aceleaşi folii se vor folosi în realizarea izolaţiilor hidrofuge pentru fundaţii şi terase, constituind o soluţie superioară celor folosite în trecut.

Dintre noile utilizări industriale ale polietilenei merită să fie amintită protecţia cablurilor electrice, în care se înlocuieşte plumbul. Acest sistem permite o bună izolare inclusiv contra pierderilor de curenţi de înaltă frecvenţă. Înlocuirea plumbului reduce greutatea cablului. Scăderea greutăţii uşurează montajul iar în cazul cablurilor suspendate măreşte distanţele între ancorări, ceea ce are, de asemenea, efecte economice simţitoare.

În perioada planului de şase ani se va avea în vedere realizarea pe scară industrială a polistirenului şi copolimerilor acestuia, astfel că în anul 1965 se va atinge o producţie de 5 000 t. Aspectul deosebit de plăcut al acestor produse, uşurinţa cu care se prelucrează, calităţile lor izolante (mai ales faţă de curenţii de înaltă frecvenţă) le asigură o largă utilizare în industria electronică. Lipsa de toxicitate şi culorile foarte vii fac ca produsele din polistiren să fie excelente pentru ambalaje.

Se prevede de altfel organizarea în ţară a unei întreprinderi specializate în producţia de ambalaje din materiale plastice, rolul principal fiind al polistirenului. Printre noile produse ce vor apare vor fi plăcile pentru căptuşirea frigiderelor şi plăci pentru înlocuirea faianţei. Din polistiren se va produce spuma cu greutăţi specifice de 20—50 kg/m^3, material izolant neîntrecut pînă astăzi în domeniul de folosire de —100....+60°C.

Se va extinde bineînţeles fabricaţia de jucării şi articole casnice, foarte apreciate pentru varietatea şi aspectul lor.

Uzinele de la Săvineşti, a căror producţie va creşte foarte mult, vor extinde şi producţia de relon granule pentru prelucrare prin injecţie. Acest produs care excelează prin calităţi mecanice ridicate este deosebit de potrivit pentru construcţia detaliilor pentru diverse maşini. Din relon se vor executa pinioane, lagăre, came, bucşe de ghidaj, care sînt mult mai rezistente la uzură decît cele metalice, executîndu-se dintr-o singură operaţie şi în plus făcînd mai puţin zgomot. Realizările prezente sînt totuşi încă sub posibilităţile interne.

Ţinînd seamă de posibilităţile pe care le oferă relonul granule în înlocuirea metalelor şi în special a metalelor neferoase şi de economiile de manoperă ce se obţin prin realizarea pieselor prin injecţie, este necesar ca în această direcţie să se concentreze rapid mijloacele şi forţele necesare rezolvării problemei.

Printre noii polimeri ce se vor produce în această perioadă în R.P.R. vor fi şi poliuretanii. Aceştia au largi aplicaţii ca înlocuitori de piele şi adezivi, dar principala lor utilizare este în spumele cu pori deschişi. Aceste spume care pot fi flexibile sau rigide se pot produce în flux continuu sau în forme. Ele se pot realiza direct în anumite spaţii ce trebuie izolate, ca de pildă între pereţii interiori şi exteriori ai unui vagon, realizînd astfel o izolaţie continuă cu calităţi superioare.

Aceste spume, care au culori foarte vii şi variate, se utilizează, de asemenea, pentru tapiţerii, jucării, căptuşeli de îmbrăcăminte etc.

Alături de materialele plastice termoreactive ce se fabrică astăzi în ţară, în anii următori se vor fabrica şi alte produse cu proprietăţi superioare şi aspect îmbunătăţit. Astfel se vor

produce rășini pe bază de melamină — uree — formaldehidă pentru uleiuri și parfumuri de presare.

În această problemă, ca și în problema poliesterilor, așa cum a arătat tov. Chivu Stoica în cuvîntarea sa la Congresul al III-lea al P.M.R., M.I.P.C. a înregistrat o serioasă rămînere în urmă. Rășinile pe bază de melamină au un aspect frumos putînd fi colorate în nuanțe pastel foarte delicate, sînt rezistente la zgîriere și la apă fierbinte. Aceste calități fac din prafurile de presare obținute din aceste rășini, excelenți înlocuitori ai porțelanului.

Avînd aceste calități, plus o bună transparență, rășinile de melamină se folosesc pentru fabricarea straturilor de suprafață decorative pe stratificate fenolice, PAL, PFL etc. Placajele decorative sînt foarte potrivite pentru căptușirea vagoanelor, autovehiculelor, serelor etc. ca și pentru fețele de uzură ale mobilierului.

Fabricarea prafurilor de presare și a adezivilor pe baza rășinilor de melamină se va realiza foarte curînd, iar fabricarea stratificatelor decorative se va organiza în anii viitori. Producția de 2 000 t rășini de melamină prevăzută pentru anul 1965 va servi la fabricarea unor mari cantități de materiale finite, ținînd seamă de consumul specific al rășinilor în producția finită.

Producția placajelor melaminate presupune rezolvarea din timp și în bune condiții a fabricației hîrtiei decorative imprimate care să reziste bine la căldură și presare.

Va fi necesar, de asemenea, să se asigure pentru prafurile de presare celuloză și caolin (ca materiale de umplutură) cu un grad de alb foarte ridicat și libere de impurități mecanice.

Printre cele mai moderne rășini termoreactive, care se vor produce și prelucra în anii următori la noi în țară, sînt poliesterii nesaturați. Aceste rășini sînt mai ales folosite sub forma materialelor armate cu fibră și țesătură de sticlă, posedînd proprietăți mecanice excepționale, asociate cu un aspect foarte plăcut. Rășinile poliesterice prezintă posibilități de prelucrare neatinse de nici un alt material plastic.

Folosind mulaje de lemn, ghips sau chiar modelele ce trebuie copiate se pot obține la temperatura și presiunea ordinară forme foarte complicate și de mare gabarit ca: cisterne, ambarcațiuni, caroserii auto etc. Datorită proprietăților mecanice superioare și unei transparențe satisfăcătoare, aceste materiale sînt larg folosite la fabricarea plăcilor ondulate pentru luminatoare, terase, copertine, în locul tablei ondulate sau al geamurilor. Plăcile de poliesteri, între care se introduc spume sau izolații tip fagure, formează structuri „sandwich" întrebuințate pentru pereți despărțitori în locuințe, pe nave, avioane etc.

Experimentările făcute de ICECHIM (care a elaborat procesul tehnologic de sinteză a rășinilor) au demonstrat pe deplin marile posibilități ale acestor materiale.

Pentru fabricație, care în anul 1965 va depăși 1 000 t, trebuie să se pregătească și producerea fibrelor, a pîslei și a țesăturilor de sticlă necesare pentru armare. Încercările făcute cu fibrele produse experimental de fabrica „Izolatorul" au dat rezultate promițătoare; este totuși necesar ca problema să se rezolve la nivelul unei producții industriale.

Ținînd seamă de faptul că prelucrarea rășinilor poliesterice necesită investiții mici de utilaj dar reclamă multă îndemînare și rutină, ar fi indicat dacă s-ar începe utilizarea lor folosind materiale din import. Pe lîngă cîștigarea experienței de prelucrare și alte ramuri industriale se vor familiariza cu folosirea acestor materiale.

Din rășini poliesterice se obțin totodată mase de presare, straturi de protecție pe aparatură metalică, lacuri perfect transparente și cu mare rezistență pentru mobilier.

În prezent se efectuează cercetări ample pentru sinteza rășinilor epoxidice. Aceste rășini sînt excelenți adezivi pentru metale, sticlă, ceramică. Această principală caracteristică a rășinilor epoxidice permite utilizarea lor în scopuri foarte variate. Ele servesc, de pildă, la realizarea de îmbinări foarte rezistente și ușor de realizat pentru aparatajul electrotehnic. Prin simplă turnare pe modele de ghips se pot obține matrițe pentru ambutizat metale sau modele pentru forme de turnătorie. Tot prin turnare se poate obține capsularea bobinelor electrice în scopul protejării lor mecanice sau față de agenți exteriori. Experimentările făcute au dovedit că noul produs romînesc corespunde produselor străine de calitate superioară.

Fenoplastele, bine cunoscute și utilizate în țară, vor căpăta o mare extindere. Producția acestor materiale, considerate pe nedrept perimate, este și pe plan mondial în continuă creștere în ceea ce privește volumul și sortimentul lor. Ponderea mare a consumului de fenoplaste este asigurată de articolele tehnice deoarece acestea necesită caracteristici mecanice ridicate, stabile într-un interval de temperatură relativ larg. În acest domeniu s-au obținut rezultate interesante, însă posibilitățile nu sînt decît în mică măsură valorificate. Rezultate bune s-au obținut și la întreprinderea „Anticoroziv", care utilizează de mai mulți ani rășini fenolice pentru protecția anticorosivă și produce armături pe bază de rășini fenolice și grafit. Recent, această întreprindere a realizat, pe baza documentației sovietice, materialul cunoscut sub denumirea de faolit, care are largi utilizări în protecția anticorosivă.

Rășinile fenolice se mai utilizează și în industria placajului și a lemnului ameliorat etc.

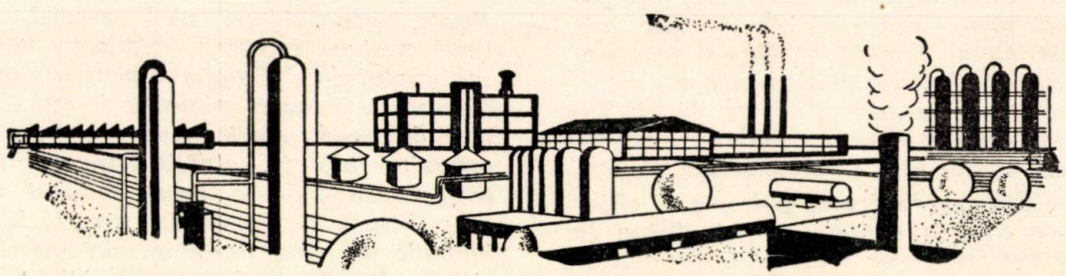
În viitor se prevede extinderea sortimentului de materiale pe baza rășinilor fenolice pentru asigurarea industriei cu produse tipizate de calitate superioară. Printre problemele ce se cer rezolvate încă în actuala etapă a producției este aceea a făinii de lemn folosite drept material de umplutură, care în prezent este neomogenă și de calitate inferioară.

Din prezentarea succintă a posibilităților de utilizare a materialelor plastice se vede clar cît de mare este atenția acordată de partid acestei noi ramuri industriale. Realizarea acestor obiective constituie o sarcină de onoare pentru lucrătorii din domeniul industriei chimice.

Documentele Congresului al III-lea al P.M.R. și recenta Hotărîre a C.C. al P.M.R. și a Consiliului de Miniștri nu prevăd numai sarcina de a se produce cantități importante de materiale plastice ci și faptul că ele trebuie produse după cele mai moderne procese tehnologice, la nivelul științei și tehnicii moderne. Această condiție presupune o bună pregătire a cadrelor de toate gradele. În această direcție munca trebuie categoric accelerată.

Va trebui revizuită munca de cercetare și proiectare în acest domeniu pentru a evita, așa cum se arată în documentele de partid, lucrări paralele care sînt rezolvate în țările prietene.

Îndeplinirea sarcinilor trasate de partid în direcția dezvoltării industriei materialelor plastice trebuie să ducă la o producție largă și variată, care să asigure industriei materiale de construcție ieftine și de calitate superioară și populației un mare sortiment de bunuri de consum care să contribuie la ridicarea permanentă a nivelului de trai.



UTILAJUL CHIMIC DIN UZINELE DE SODĂ CALCINATĂ CONSIDERAT OBIECT DE REGLARE AUTOMATĂ

Ing. I. Grigoriu

Procesele tehnologice din industria sodei amoniacale trebuie să fie reglate pentru a se obține menținerea parametrilor la valori constante sau să se dea parametrului o variație după legea dorită, fără participarea directă a operatorului chimist.

Se utilizează sisteme automate în circuitul închis în care utilajul tehnologic se încadrează sub denumirea de obiect reglat, conform fig. 1.

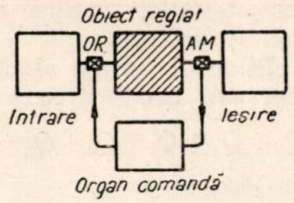


Fig. 1. Utilajul chimic ca obiect reglat în sistemul de reglare directă.

Prin utilajele chimice trec fluxuri de materiale sau energie ce se obțin de la o sursă și se trimit spre utilajul ce prelucrează ulterior această materie primă sau energie.

Modificarea fluxurilor de materiale sau de energie se face cu ajutorul organelor de reglare, pînă se obține starea unui echilibru dinamic la care parametrul reglat are valoarea dorită.

Aparatele de măsură înregistrează abaterile parametrilor de la valoarea prescrisă, iar organele de comandă acționează pentru a se obține comportarea dorită.

Aparatul de măsură se montează la ieșirea din obiectul reglat, iar organul de reglare la intrarea fluxului în utilajul chimic pentru ca circuitul acțiunilor să se închidă prin organul de comandă.

În utilajul chimic se stabilește, în cazul echilibrului static, o dependență funcțională între parametrii care se influențează, păstrînd proprietatea de ireversibilitate sau unidirecționalitate.

Această proprietate permite să se stabilească la fiecare utilaj chimic un parametru de intrare, care este cauza, și un parametru de ieșire, care este efectul.

Utilajul chimic are o caracteristică statică definită ca ecuația care exprimă variația parametrului de ieșire, funcție de parametrul de intrare și care se determină pe baza bilanțurilor de materiale, bilanțurilor termice sau încercărilor experimentale.

În majoritatea cazurilor, caracteristicile statice ale utilajelor chimice sînt, într-o primă aproximație, liniare, iar la o analiză mai aprofundată, ele apar neliniare datorită fenomenelor de saturație, pragurilor de insensibilitate, frecare uscată, histerezis sau variațiilor în salt.

Este caracteristic industriei sodei să aibă utilajele chimice legate între ele în paralel sau în serie, fiecare executînd o operație sau un proces tip.

Între utilaje există reacții, adică căi prin care parametrul de ieșire se transmite la intrare direct sau în funcție de timp.

Parametrul reglat depinde, în afară de poziția de reglare, și de sarcina utilajului, de aceea se determină o familie de caracteristici statice ale obiectului, corespunzătoare diferitelor sarcini. Din această familie de caracteristici se determină caracteristica statică a procesului care se deosebește de caracteristica statică a obiectului prin aceea că stabilește relația dintre parametrul reglat și sarcină și relația dintre poziția organului de reglare și sarcină.

În afara proprietăților statice, utilajele chimice din industria sodei amoniacale au proprietăți dinamice, din care citățm capacitatea de înmagazinare a energiei sau substanțelor chimice și existența unui singur grad de libertate, astfel încît un parametru poate determina complet starea aparatului.

În aceste condiții, se poate scrie și pentru utilajele chimice ecuația reglării în forma nedimensională stabilită de S t o d o l a :

$$T.\frac{d\varphi}{dt} + \varphi = k.\mu, \qquad (1)$$

în care :

μ este abaterea relativă a organului de reglare, $\mu = \frac{\Delta x}{x}$;

Δx — abaterea organului de reglare ;

x — valoarea de bază a deplasării organului de reglare ;

φ — abaterea relativă a parametrului reglat ;

T — constanta de timp ;

k — coeficientul de autoreglare.

Este necesar să se stabilească pentru toate utilajele chimice din linia tehnologică a sodei amoniacale coeficientul de autoreglare care este un indiciu dacă utilajul respectiv se opune variației parametrului cînd se exercită acțiuni ale organului de reglare și constanta de timp care caracterizează durata procesului tranzitoriu.

Figura 2 arată că utilajele chimice din tehnologia sodei au caracteristici dinamice exprimabile prin ecuații diferențiale de ordinul I.

Prin aplicarea transformării Laplace-Carson se obține ecuația reglării utilajelor chimice cu autoreglare de forma :

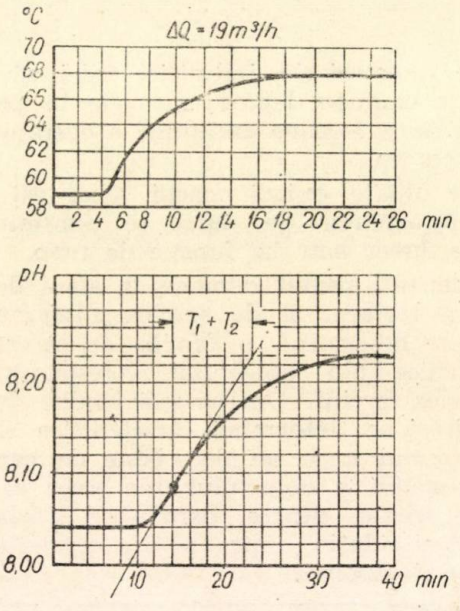


Fig. 2.
a — caracteristica dinamică a absorberului *1*; *b* — caracteristica dinamică a coloanei de precipitare.

$$(T.p + 1)\,\varphi = k.\mu. \qquad (2)$$

în care :

$p = \frac{d}{dt}$ este operatorul de derivare.

Studiile făcute de Institutul Niochim din U.R.S.S. au permis să se stabilească ecuațiile reglării principalelor utilaje din industria sodei, din care se vor expune mai jos ca exemplu ecuațiile absorberului și a coloanei de precipitare.

Absorberul este aparatul în care saramura se saturează cu amoniac înainte de introducerea în coloana de precipitare.

Studiile făcute de V. I. Potrașkov [5] se referă la regulatorul concentrației amoniacului la ieșirea din absorber și la regulatorul regimului de presiune din sistemul de aparate al secției de absorbție și distilație.

Fluxurile de materiale în instalația de absorbție a unei uzine de sodă sînt indicate în figura 3.

Prin circulația în contracurent a saramurii cu gazele provenite de la distilație, se obține saturarea cu amoniac, absorbirea bioxidului de carbon și condensarea vaporilor de apă.

Dizolvarea amoniacului, reacția bioxidului de carbon cu amoniacul și condensarea vaporilor de apă se face cu cedare de căldură, care trebuie eliminată între cele două trepte ale absorbției prin răcire intermediară.

Scopul reglării automate a secției de absorbție este menținerea constantă a concentrației amoniacului în saramura amoniacală obținută, parametru care nu se poate măsura direct și se apelează la parametrul auxiliar, temperatura saramurii amoniacale.

Această folosire pentru reglare a parametrului auxiliar este valabilă în cazul cînd raportul între titrurile de bioxid de carbon și titrurile de amoniac se menține constant la valoarea 0,3.

Datorită existenței parametrului auxiliar, temperatura, rezultă obligativitatea stabilirii caracteristicii statice a absorberului pe baza bilanțului termic.

Bilanțul termic al celui de-al doilea absorber are următoarea expresie :

$$Q_1+Q_2+Q_3+Q_4+Q_5+Q_6-Q_7-Q_8-Q_9=0 \quad (3)$$

în care :

Q_1 este aportul de căldură a gazului de la distilare care intră în absorber în kcal/h ;

Q_2 — aportul de căldură a lichidului din AB_1 care intră în AB_2 ;

Q_3 — cantitatea de căldură degajată în AB_2 prin dizolvarea amoniacului ;

Q_4 — cantitatea de căldură degajată în AB_2 prin dizolvarea bioxidului de carbon ; ;

Q_5 — cantitatea de căldură degajată în AB_2 prin reacția bioxidului de carbon cu amoniacul ;

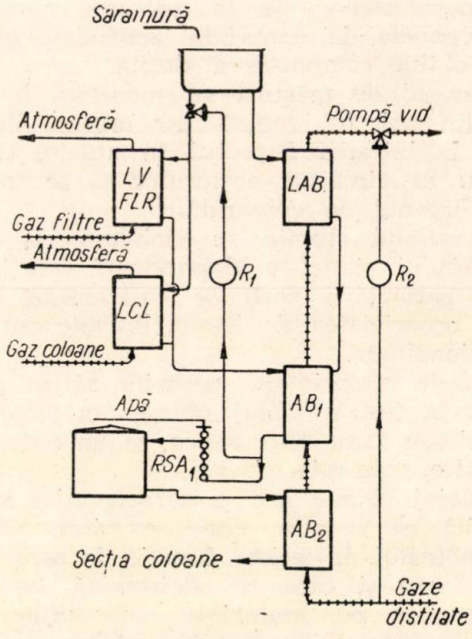


Fig. 3. Schema funcțională a secției de absorbție.
LAB — spălător gaze absorber ; *LVFLR* — spălător gaze pompe de vid filtre ; *LCL* — spălător gaze coloană; AB_1 — primul absorber; AB_2 — al doilea absorber; *RSA* — *1* răcitorul cu stropire al primului absorber; *RSA* — *2* răcitorul cu stropire al celui de-al doilea absorber.

Q_6 — aportul de căldură a vaporilor de apă condensați în AB_2 ;

Q_7 — cantitatea de căldură evacuată cu gazele ce trec din AB_2 în AB_1.

Q_8 — cantitatea de căldură conţinută în saramura amoniacală la ieşirea din AB_2;

Q_9 — pierderile de căldură în mediul înconjurător ale aparatului de absorbţie.

Se exprimă fiecare termen al bilanţului termic funcţie de debitul de gaz primit de la distilaţie V, debitul de saramură introdus în absorber Q, concentraţia în amoniac, bioxid de carbon şi gaze inerte a gazului primit de la distilaţie, concentraţia în amoniac a saramurii primite în AB_2 din AB_1 exprimată în diviziuni normale, căldurile specifice, căldurile de dizolvare, conţinutul caloric, presiunea de regim, greutăţile specifice etc.

Înlocuind în bilanţul termic fiecare termen cu expresia sa, se obţine, după regruparea termenilor, o caracteristică statică a absorberului care exprimă variaţia temperaturii la ieşirea din absorber, funcţie de debitul de saramură şi debitul de gaze intrate de la distilaţie.

Avînd în vedere că există două variabile independente, reprezentarea grafică a caracteristicilor statice ale celui de-al doilea absorber se face, aşa cum rezultă din figura 4, în două ipoteze.

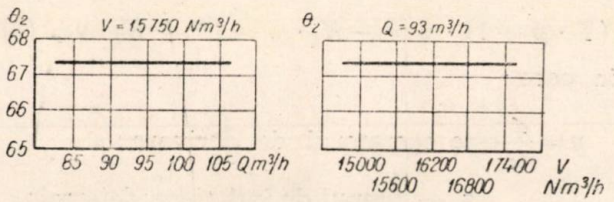


Fig. 4.

a – caracteristica statică a celui de-al doilea absorber $\theta_2 \cdot Q$;
b – caracteristica statică a celui de-al doilea absorber $\theta_2 \cdot V$.

Caracteristica statică a primului absorber se deduce, de asemenea, din bilanţul termic care are următoarea expresie:

$$q_1+q_2+q_3+q_4+q_5+q_6+q_7+q_8+q_9+q_{10}+$$
$$+q_{11}+q_{12}+q_{13}-q_{14}-q_{15}-q_{16}-q_{17}-q_{18}=0, \quad (4)$$

în care:

q_1 este căldura adusă de gaze care intră în AB_1;

q_2 — căldura adusă de gaze care intră în *LCL*;

q_3 — căldura adusă de gaze care intră în *LVFLR*;

q_4 — căldura intrată cu saramura în AB_1;

q_5 — căldura degajată prin absorbţia amoniacului în AB_1;

q_6 — căldura degajată prin absorbţia bioxidului de carbon în AB_1;

q_7 — căldura degajată prin reacţia dintre bioxidul de carbon în AB_1;

q_8 — căldura degajată prin condensarea aburului în AB_1;

q_9 — căldura degajată prin absorbirea amoniacului în LCL:

q_{10} — căldura degajată prin absorbirea bioxidului de carbon în *LCL*;

q_{11} — căldura degajată prin reacţia dintre bioxid de carbon şi amoniac în *LCL*;

q_{12} — căldura degajată din condensarea aburului în *LCL*;

q_{13} — căldura degajată prin condensarea aburului în *LVFLR*;

q_{14} — căldura care iese cu gazele din AB_1;

q_{15} — căldura care iese cu gazele din *LAB*;

q_{16} — căldura care iese cu gazele din *LVFLR*;

q_{17} — căldura care iese cu gazele din *LCL*;

q_{18} — pierderi de căldură în mediul înconjurător la AB_1.

Exprimînd analitic fiecare termen în funcţie de constantele şi variabilele citate mai sus, se înlocuiesc în ecuaţia bilanţului termic al primului absorber, obţinînd o caracteristică statică de forma:

$$\theta_1 = f(K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot Q \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot V_3), \quad (5)$$

în care:

K_1 este cantitatea de căldură care se degajă în absorber şi *LAB* prin trecerea unui Nm^3 de gaz venit din AB_2;

K_2 — cantitatea de căldură care se degajă în *LCL* prin trecerea unui Nm^3 de gaz venit de la coloană;

K_3 — cantitatea de căldură care se degajă în *LVFLR* prin trecerea unui Nm^3 de gaz primit de la filtru;

Q — debitul de saramură care intră la absorbţie în m^3/h;

V_1 — debitul de gaze intrat de la absorbţie în Nm^3/h;

V_2 — debitul de gaze intrat de la filtrele cu vid în Nm^3/h;

V_3 — debitul de gaze intrat de la coloane.

Ecuaţia caracteristică are patru variabile independente (Q, V_1, V_2, V_3) şi de aceea, în fig. 5 s-au reprodus caracteristicile statice parţiale cele mai semnificative.

Din cercetările Institutului Ghiprochim din Moscova a rezultat că nu interesează celelalte

două caracteristici, fiindcă la variaţii ale debitelor de gaze de la filtre şi de la coloane cu 10%, valoarea temperaturii la ieşirea din primul absorber se schimbă cu $0{,}07 \div 11°C$.

Analizele caracteristicelor statice ale primului şi ale celui de-al doilea absorber arată că variaţiile debitului de saramură admis în instalaţii şi ale gazului primit de la distilare nu influenţează temperatura saramurii amoniacale la ieşirea din al doilea absorber deci nu este nevoie de o reglare automată.

Reglarea concentraţiei de amoniac după cel de-al doilea absorber se poate obţine prin reglarea temperaturii saramurii după primul absorber, iar acest parametru depinde de raportul debitelor de saramură şi debitelor de gaze.

Înmagazinarea gazelor de la distilare în vederea obţinerii unei reglări este imposibilă şi de aceea, practic, reglarea se face acţionînd asupra debitului de saramură ce vine din rezervorul secţiei.

Acest raţionament justifică amplasarea regulatorului R_1 în fig. 3.

* * *

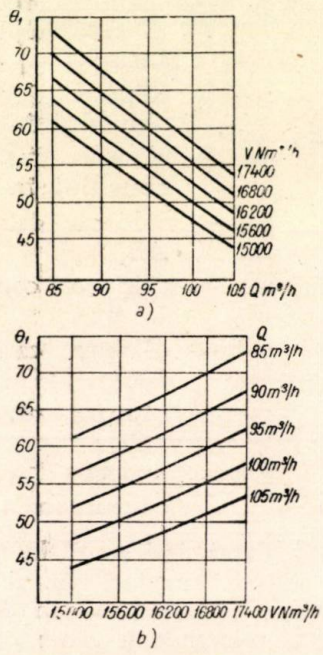


Fig. 5.

a — caracteristica statică a primului absorber $\theta_2 \cdot Q_1$

b — caracteristica statică a primului absorber $\theta_2 \cdot V$.

Caracteristicile dinamice ale regulatorului R_1 trebuie stabilite prin derivarea bilanţului termic al primului absorber, întrucît este valabilă ipoteza că parametrul de reglare variază direct proporţional cu mărimea perturbaţiei şi invers proporţional cu capacitatea obiectului.

Se poate scrie următoarea ecuaţie diferenţială :

$$A \cdot \frac{d\theta}{dt} = \Sigma \Delta Q, \qquad (6)$$

în care :

A este coeficientul de capacitate termică al primului absorber ;

t — variabila independentă — timpul ;

ΔQ — creşterile termenilor din bilanţul termic.

Exprimînd analitic creşterea fiecărui termen din bilanţul termic al primului absorber şi regrupînd termenii se obţine ecuaţia reglării temperaturii primului absorber în forma nedimensională următoare :

$$T_1 \cdot \frac{d\varphi}{dt} + \varphi = K_1 \cdot \mu_1 - K_2 \cdot \mu_2 \qquad (7)$$

în care :

T este constanta de timp a primului absorber, determinată experimental la 4,3 min ;

K_1 — coeficientul de autoreglare a primului absorber în cazul unei variaţii la debitul de saramură, determinat experimental la 1,659;

K_2 — coeficientul de autoreglare a primului absorber în cazul unei variaţii a debitului de gaze de la distilare, determinat experimental la 1,179 ;

$\varphi = \frac{\Delta\theta_2}{\theta_2}$ — abaterea parametrilor de reglare în coordonate relative ;

μ_1 — abaterea debitului de saramură în coordonate relative ;

μ_2 — abaterea debitului de gaze în coordonate relative.

Ţinînd seamă de fenomenul de întîrziere constatat în exploatare şi aplicînd operatorul Laplace-Carson, se obţine ecuaţia reglării în următoarea formă :

$$(T \cdot p + 1) \cdot \varphi = -K_1 \cdot \mu_1 \cdot e^{-p\tau} + K_2 \cdot \mu_2, \qquad (8)$$

în care :

$p = \frac{d}{dt}$ este operatorul de derivare ;

τ — timpul de întîrziere, determinat experimental la patru min ;

$f(t) = K_2 \cdot \mu_2$ — acţiunea exterioară perturbatoare.

Pornind de la această ecuaţie a reglării şi ţinînd seamă de ecuaţiile aparatelor de măsurare, ecuaţiile regulatoarelor şi ecuaţiile mecanismelor de execuţie, se stabilesc condiţiile care permit obţinerea unei reglări cu o precizie de $\pm 1{,}5\%$ din valoarea nominală a parametrului (60°C), o abatere maximă în cursul reglării de $\pm 10\%$ şi o durată maximă a procesului tranzitoriu de 25 min.

În mod similar, s-a stabilit de către V. I. Potraşkov [7] ecuaţia reglării presiunii în secţia absorbţie şi distilare pornind de la bilanţul de materiale.

În acest caz, ecuaţia de reglare în forma Laplace-Carson capătă expresia :

$$(T_0^2 \cdot p^2 + T_1 \cdot p + 1)\varphi = \\ = -K(T_3 \cdot p + 1)\mu \cdot e^{-p\tau} + f(t). \qquad (9)$$

Pe bază experimentală au fost stabilite constantele de timp şi ecuaţia de reglare se concretizează astfel :

$$(0{,}33\,p^2 + 2{,}8\,p + 1)\,\varphi =$$

$$= 0{,}31\,(0{,}15\,p + 1) \cdot \mu \cdot e^{-p\tau} + f(t) \quad (10)$$

Ţinînd seamă de ecuaţia de reglare a obiectului şi de ecuaţiile aparatelor de măsură, ecuaţiile regulatorului pneumatic şi ecuaţiile mecanismului de execuţie pneumatic cu membrană, se stabileşte sistemul de ecuaţii diferenţiale, care caracterizează procesul de reglare ce trebuie să se desfăşoare cu o precizie de $\pm 0{,}3\%$, o abatere maximă de $\pm 2\%$ şi o durată maximă a procesului tranzitoriu de 15 min.

Analizînd după metoda Tîpkin cu ajutorul împărţirii în *D* se stabilesc domeniile de stabilitate ale sistemului de reglaj şi se constată că este necesar să se introducă în legea de reglare prima derivată a parametrului reglat.

* * *

Coloanele de precipitare reprezintă un alt aparat cheie în tehnologia sodei calcinate în care saramura amoniacală precarbonatată reacţionează cu bioxidul de carbon obţinut

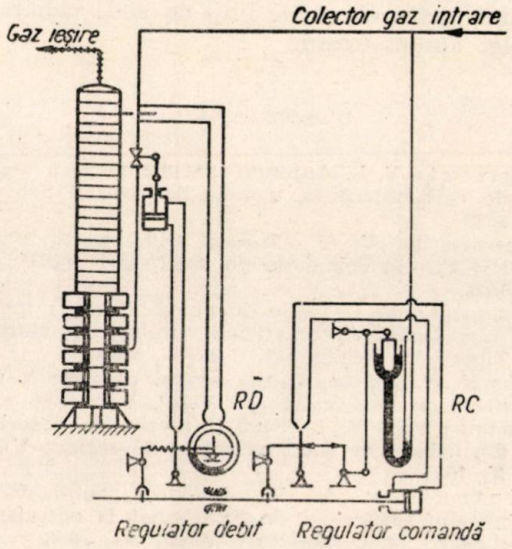


Fig. 6.
a – reglarea coloanei de precipitare în funcţie de analiza gazului la evacuarea din coloană; *b* – reglarea coloanei de precipitare în funcţie de temperatura gazului la evacuarea din coloană; *c* – reglarea coloanei de precipitare în funcţie de *p*H-ul suspensiei la ieşirea din coloană.

de la cuptoarele de var şi calcinatoarele rotative pentru a se obţine suspensia de bicarbonat de sodiu în leşia de clorură de amoniu.

Din studiile lui V. I. Maxiuta [1, 3], V. U. Scetinski [2] şi F. E. Lis [4], rezultă că în U.R.S.S. au fost studiate problemele de reglare a procesului de carbonatare folosind ca parametri auxiliari analiza gazelor la ieşirea din coloană, temperatura gazelor la ieşirea din coloană şi *p*H-ul suspensiei de bicarbonat la ieşirea din coloană.

Studiile lui A. B. Tutunikov [6] executate în cadrul institutului VISP din Harkov-U.R.S.S. permit determinarea caracteristicilor dinamice ale coloanelor de carbonatare tipizate în industria sodei calcinate.

În fig. 6 se arată cele trei metode de reglare automată a productivităţii coloanei de carbonatare.

Experimental, s-au stabilit întîrzierile mari cu care reacţionează coloana de precipitare în cazul cînd se reduce sau creşte prelevarea din coloană şi fig. 2 *b* arată concret desfăşurarea procesului.

Exprimat în formă operaţională Laplace-Carson, fenomenul de reglare în coloana de carbonatare apare ca exprimabil printr-o ecuaţie diferenţială de gradul II :

$$(T_1 \cdot p + 1)(T_2 \cdot p + 1)\,\varphi = K \cdot \mu \cdot e^{-p\tau} + f(t), \quad (11)$$

în care :

T_1 este constanta de timp stabilită experimental la 3,14 min ;

T_2 — constanta de timp stabilită experimental la 6,28 min ;

$\varphi = \frac{\Delta p\mathrm{H}}{\Delta}$ — abaterea parametrului de reglare în coordonate relative ;

$\mu = \frac{\Delta Q}{Q}$ — abaterea parametrului reglat în urma saltului unitar ;

K — coeficientul de autoreglare a obiectului, stabilit experimental la 0,0256 ;

τ — timpul de întîrziere stabilit experimental la 8,6 min.

Sistemul de reglare format din coloana de precipitare, regulatorul izodrom şi servomotorul fără inerţie se poate caracteriza prin ecuaţia.

$$T_2 \cdot T_1 \cdot p^3 + p^2\,(T_1 + T_2) + (a \cdot K \cdot e^{-p\tau} + 1)$$

$$p + b \cdot K \cdot e^{-p\tau} = 0. \quad (12)$$

Cu ajutorul curbei *D* se separă domeniile de stabilitate şi se obţin caracteristicile regulatorului capabil să realizeze reglarea cu o precizie de 0,05 unităţi *p*H, o abatere maximă de 0,15 unităţi *p*H şi o durată maximă a procesului tranzitoriu de 40 min.

Efectul reglării automate comparativ cu acţionarea manuală a unei coloane de precipi-

tare a fost stabilit de către VISP în tabela următoare :

	Acţionare manuală	Reglare automată
*p*H	7,70+ 8,15	7,96 — 8,17
titru direct	20,2 — 30,8 DN	27,6 — 31,6 DN
CO_2	32,5 — 49,4 DN	39,4 — 44,8 DN
amoniac total	88,2 — 91,2 DN	89,9 — 93,6 DN
amoniac legat	60,4 — 70,6 DN	60,0 — 65,4 DN
grad de carbonatare	179 —193 %	180 — 186%

Reglarea automată a adus stabilizarea parametrilor şi a mărit productivitatea utilajului, dar a impus să se menţină nivelul constant în coloană şi presiunea gazelor la baza coloanei fiindcă acestea condiţionează relaţia univocă dintre parametrul auxiliar *p*H şi gradul de carbonatare.

Coloana de carbonatare a fost studiată şi de G. V. Buhancev [8] ca obiect de reglare în ceea ce priveşte debitul de bioxid de carbon.

În tehnologia sodei calcinate, parametrul conducător este debitul de bioxid de carbon folosit pentru carbonatare, iar ca parametri dependenţi rezultă debitul de saramură amoniacală, debitul de suspensie cu bicarbonat de sodiu brut şi debitul apei de răcire.

Schema de reglare complexă implică următoarele funcţiuni :

a) Repartizarea uniformă a bioxidului de carbon la coloanele de precipitare şi la coloanele de carbonatare.

b) Reglarea debitului de saramură trimis la precarbonatare în funcţie de raportul amoniac-bioxid de carbon în coloane.

c) Repartizarea saramurii precarbonatate la diferitele coloane de precipitare.

d) Reglarea relevării suspensiei din coloanele de precipitare în funcţie de debitul de saramură precarbonatată introdus.

e) Reglarea debitului de saramură la spălător gaze coloană în funcţie de debitul de saramură trimis după absorbţie la coloanele de precipitare.

f) Reglarea debitului de apă de răcire la coloanele de precipitare.

Distribuirea uniformă a gazelor pe coloană şi repartizarea gazelor pe coloanele de precipitare se face cu ajutorul unor regulatoare de debit comandate prin camă de către un regulator de comandă bazat pe presiunea în colector, aşa cum rezultă din fig. 7.

Plecînd de la ecuaţia presiunii gazelor la intrarea în coloană şi de la bilanţul de materiale al gazului în coloană, s-au stabilit ecuaţiile caracteristice statice şi dinamice ale coloanei de precipitare.

Utilajul chimic din linia tehnologică a sodei calcinate a fost analizat teoretic şi experimental din punct de vedere al ecuaţiei reglării şi acest lucru a permis să se atingă un înalt grad de automatizare.

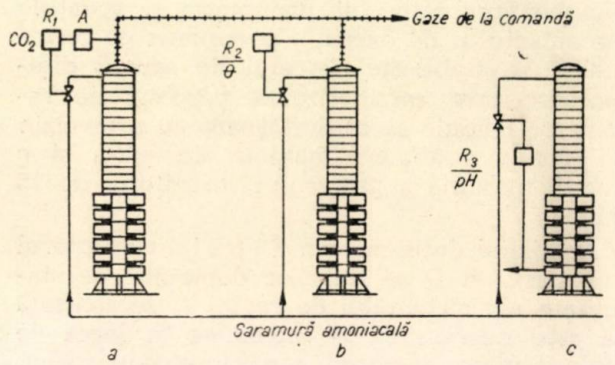


Fig. 7. Reglarea automată a debitului de bioxid de carbon.

Se impune continuarea studiilor pentru utilajele de la secţiile de var şi calcinare, iar cînd se vor stăpîni toate fenomenele din linia tehnologică, este posibil să se facă o maşină analogă de calcul, care să reproducă condiţiile de funcţionare ale unei linii de sodă calcinată complet automatizată.

BIBLIOGRAFIE

1. Maxiuta V. I., Automatizare complexă a secţiei de carbonatare la uzinele de sodă VISP, *VI*, 1952.
2. Scetinski V. U., Despre reglarea raportului NH_3/CO_2 în coloanele de precipitare VISP, *IX*, 1956.
3. Maxiuta V. I., Căile de automatizare a industriei sodei. Automatizarea industriei chimice Tipografia Academiei U.R.S.S., 1955.
4. Lis F. E., Automatizarea secţiei distilare a uzinelor de sodă calcinată VISP, *VII*, 1954.
5. Potraşkov V. I., Studiul secţiei de absorbţie din uzinele de sodă ca obiect de reglare VISP, *X*, 1957.
6. Tiutunikov A. B., Reglarea automată a *p*H-ului suspensiei de bicarbonat la extragerea coloanei de carbonatare VISP, *XI*, 1958.
7. Potraşkov V. I., Reglarea automată a presiunii în aparatele de absorbţie şi distilaţie din uzinele de sodă VISP, *XI*, 1958.
8. Buhancev G. V., Bazele teoretice ale reglării automate ale proceselor din industria sodei, Tipografia Academiei U.R.S.S., 1955.

CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA UNOR PRODUȘI NEIONOGENI CU ACTIVITATE DE SUPRAFAȚĂ DIN CLASA ETERILOR POLIGLICOLICI AI ALCHILFENOLILOR ȘI ALCHILCREZOLILOR

O. Voicu și F. Popescu

Într-o serie de cercetări făcute de autori [1] s-a descris sinteza alchilfenolilor și alchilcrezolilor prin alchilarea dimerilor și trimerilor (dodecene), izobutenei cu fenol și crezoli. În lucrarea de față se arată studiul efectuat asupra condensării alchilfenolilor și alchilcrezolilor cu oxid de etilenă în anumite condiții, obținîndu-se 38 produși neionogeni din clasa eterilor poliglicolici cu un grad de polioxietilare de la 3—55 molecule de oxid de etilenă.

Gradul de polioxietilare poate fi mărit la un număr superior de molecule de oxid de etilenă. Proprietățile fizico-chimice ale acestor produși variază cu gradul de polioxietilare.

Partea experimentală

Încercările de condensare au fost urmărite după două procedee, și anume: *procedeul fără presiune* [6] și *procedeul la presiune* [7].

Procedeul fără presiune, deși mai comod, necesită un timp mai îndelungat de oxietilare, prezentînd posibilitatea unor pierderi de oxid de etilenă, randamentul în produs tensioactiv neionogenic fiind scăzut.

Procedeul la presiune, deși mai pretențios în privința conducerii lui, oferă avantajul scurtării timpului de reacție și o eliminare totală a pierderilor de oxid de etilenă, obținîndu-se astfel un randament de 100% în produse tensioactive neionogene.

Materiile prime folosite la oxietilare sînt:

a) *i*-octilfenolul, dodecilfenolul, *i*-octilcrezolul și dodecilcrezolul, a căror sinteză a fost arătată într-o notă anterioară [1].

b) Oxidul de etilenă — fabricație Chemische Werke Hütte, Recklinghausen — Karl Sinsen — cu puritate 98% C_2H_4O, anhidru cu $\rho_4^0 = 0{,}8900$; $\rho_4^8 = 0{,}886$.

c) Catalizator NaOH STAS 98—51 în pulbere sau pastile.

d) Azot condensat în tub, puritate minimă 99%, fără aer sau oxigen.

Aparatura utilizată este arătată schematic în fig. 1 și se compune dintr-un reactor și anexe.

1. Reactorul cu o capacitate totală de 4 l și utilă de 3 l este confecționat din oțel carbon căptușit în interior cu email sau din oțel anticorosiv V2A prevăzut cu o manta de încălzire-răcire.

Reactorul este prevăzut cu:

— un sistem de amestecare mecanic vibrator sau cu paleți *15* acționat de un motor electric *16* asigurînd o rotație a paleților de circa 300—400 rot/min;

— o teacă pentru termometru *13* conexabilă, prin care se face încărcarea reactorului cu reactanți;

— un ventil pentru evacuarea gazelor *12*;

— un ventil de siguranță *18* pentru 5 ata;

— o supapă-bilă pentru intrarea vaporilor de oxid de etilenă în reactor *10*;

— un ventil de reținere *9*;

— un ventil oglindă pentru evacuarea produsului finit *11*.

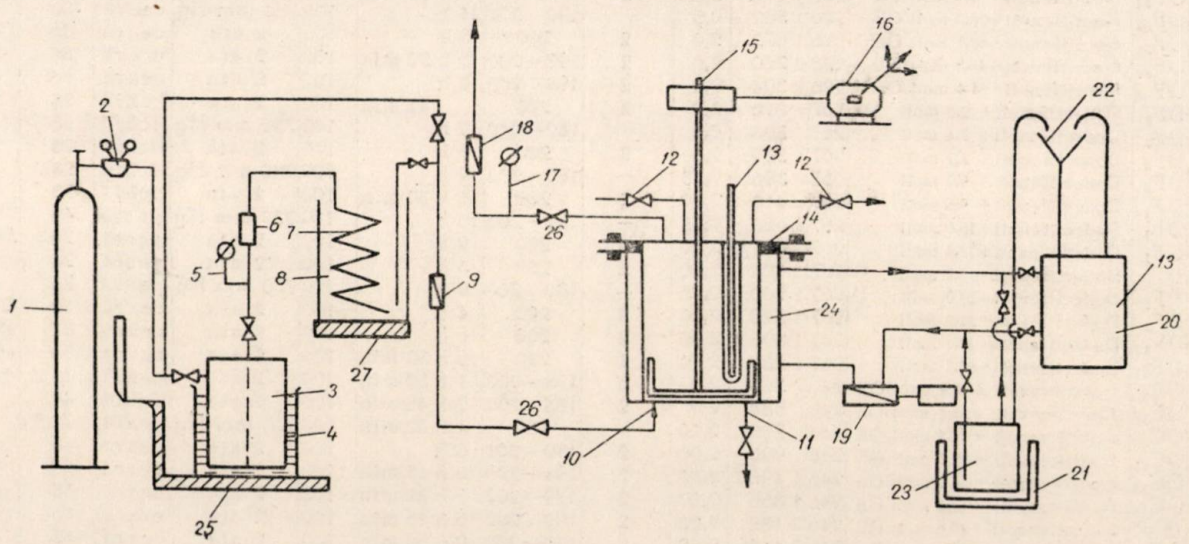


Fig. 1. Schema instalației de oxietilare la presiune.

Tabela 1

SINTEZA PRODUSULUI OF_{34}. VARIAȚIA PARAMETRILOR ȘI UNELE CARACTERISTICI ALE PRODUSULUI

Nr. crt. al sintezei	Reactanți: izooctilfenoli, g	Reactanți: oxid de etilenă, g	Condiții de lucru: Temperatura în reactor, °C	Presiunea în reactor, ata	Catalizator NaOH, %	Debit de oxid de etilenă, g/h	Durata reacției de condensare, h	OF_{34} obținut: g	OF_{34} obținut: grad de polioxietilare	Temperatura de tulburare, °C	Punct de picurare Ubbelohde, °C	Indice de refracție, n_D^{60} °C	Tensiune superficială (Traube) dyne/cm/24°C: Soluții 0,01%	Soluții 0,1%	Soluții 1%	Viscozități cinematice cst: 100°C	125°C	150°C
1	226	1 496	198/203	2	2	374,0	4h	1 726	34	86,0	47,8	1,4658	61,43	49,70	45,00	37,44 (5,0°E)	23,16 (3,24°E)	—
2	226	1 607	176/178	2	2	370,9	4h 20 min	1 838	35,5	86,0	48,0	1,4658	57,37	49,20	45,90	—	—	—
3	226	1 509	150/154	2	2	335,7	4h 30 min	1 739	34,3	86,0	48,0	1,4660	57,37	49,20	45,90	—	—	—
4	226	1 468	124/126	2	2	309,0	4h 45 min	1 699	33,4	86,0	46,2	1,4660	57,37	51,00	47,50	36,43 (4,88°E)	22,57 (3,17°E)	—
5	226	1 443	98/103	2	2	206,1	7h	1 673	32,8	85,5	45,5	1,4660	59,90	51,00	45,60	—	—	—
6	226	1 509	97/103	2	2	205,8	7h 20 min	1 739	34,3	86,0	45,5	1,4660	57,35	51,00	47,50	—	—	—
7	226	1 469	126/128	2	2	306,0	4h 45 min	1 699	33,4	85,5	46,2	1,4650	57,37	51,00	47,50	36,43 (4,88°E)	22,57 (3,17°E)	—
8	226	1 491	124/126	1,5	2	252,0	5h 50 min	1 722	33,9	85,5	45,6	1,4660	59,90	51,00	45,60	36,81 (4,92°E)	22,80 (3,20°E)	—
9	226	1 491	124/127	1,0	2	203,3	7h 20 min	1 722	33,9	86,0	46,0	1,4659	59,90	51,60	45,60	—	—	—
10	226	1 469	126/128	2	2	326,4	4h 30 min	1 699	33,4	86,0	46,2	1,4660	57,37	51,00	47,50	36,43 (4,88°E)	27,57 (3,17°E)	—
11	226	1 495	125/127	2	1,5	299,2	5h	1 726	34,0	86,4	45,8	1,4658	59,90	51,00	47,50	36,81 (4,92°E)	22,57 (3,17°E)	—
12	226	1 594	126/128	2	1,0	227,7	7h	1 724	34,0	86,0	45,8	1,4659	59,90	51,00	47,50	—	—	—
13	226	1 487	126/128	2	0,5	148,7	10h	1 704	33,7	85,5	45,7	1,4659	59,90	51,00	47,50	—	—	—
14	226	1 515	124/126	2	1,5	336,2	4h 30 min	1 739	34,4	86,0	45,7	1,4659	59,50	51,00	47,50	37,00 (4,95°E)	22,89 (3,28°E)	16,80 (2,51°E)

Tabela 2

CONDIȚIILE DE OXIETILARE ALE ALCHILFENOLILOR ȘI ALCHILCREZOLILOR

Nr. crt. al sintezei	Denumirea produsului, (simbol)	Compoziția chimică și gradul de polioxietilare al produsului sintetizat	Condiții de sinteză: Reactanți: Alchilatul, g	Reactanți: Oxid de etilenă, g	Reactanți: Catalizator, % NaOH, g	Parametri: Presiune, ata	Parametri: Temperatură, °C	Parametri: Timp, h	Randament, % față de teoretic, g	Metoda de sinteză utilizată	Caracteristicile mai importante ale produșilor obținuți: Starea fizică la 25°C	Temperatura de tulburare sol. 1, % °C	Timp cong. p. t., °C
1	OF_4	*i*-octilfenoli + 4,3 moli OE	226	230	0,5	0,8 – 1,0	185 – 190	1 h	100	2 ata	lichid	26	5
2	OF_9	*i*-octilfenoli + 8,6 moli OE	226	379	1 0	2	200	1 h 30 min	100	2 ata	lichid	36	4
3	OF_{11}	*i*-octilfenoli + 10,8 moli OE	226	475	0,5	0,8 – 1,0	185 – 190	2 h	100	2 ata	lichid	67	9
4	OF_{16}	*i*-octilfenoli + 16,1 moli OE	226	704	2,0	2	188 – 204	1 h 45 min	100	2 ata	lichid	69	24
5	OF_{20}	*i*-octilfenoli + 20,4 moli OE	226	880	2,0	1,8 – 2	198 – 204	3 h	100	2 ata	pastă	72	26
6	OF_{25}	*i*-octilfenoli + 25,0 moli OE	226	1 100	2,0	2	200	4 h	100	2 ata	pastă	81	35,5 – 38,5
7*	OF_{33}	*i*-octilfenoli + 33,2 moli OE	226	1 461	2,0	2	200	4 h 30 min	100	2 ata	ceară	86	44 – 46
8	OF_{34}	*i*-octilfenoli + 34,0 moli OE	226	1 496	2,0	2	190 – 195	4 h 45 min	100	2 ata	ceară	86	44 – 45,5
9	OF_{35}	*i*-octilfenoli + 35,5 moli OE	226	1 562	0,5	—	190 – 200	21 h	100	730 mm Hg	ceară	86	47 – 49
10*	OF_{38}	*i*-octilfenoli + 38,1 moli OE	226	1 672	2,0	2	200	5 h	100	2 ata	ceară	86	42 – 43,5
11*	OF_{50}	*i*-octilfenoli + 49,8 moli OE	226	2 200	2,0	2	198 – 200	5 h 30 min	100	2 ata	ceară	86	43 – 45
12*	OF_{54}	*i*-octilfenoli + 54,4 moli OE	226	2 394	2,0	2	198 - 203	6 h	100	2 ata	ceară	88	49 – 50
13	DF_3	Dodecilfenoli + 2,5 moli	267	216	2,0	2	200	40 min	100	2 ata	lichid	28	2
14	DF_7	Dodecilfenoli + 7,4 moli	267	308	0,5	—	180 – 200	9 h	100	730 mm Hg	lichid	28	13
15	DF_8	Dodecilfenoli + 7,7 moli	267	339	2,0	2	200	1 h	100	2 ata	lichid	28	13
16	DF_9	Dodecilfenoli + 9,0 moli	267	396	0,75	—	180 – 200	9 h	100	730 mm Hg	lichid	28	2
17	DF_{10}	Dodecilfenoli + 9,6 moli	267	410	2,00	2	200	1 h 30 min	100	2 ata	lichid	28	2
18	DF_{15}	Dodecilfenoli + 15,0 moli	267	660	0,75	—	180 – 200	10 h	100	730 mm Hg	pastă	46	28
19	DF_{19}	Dodecilfenoli + 18,8 moli	267	827,2	2,00	2	200	2 h	100	2 ata	pastă	74	38,5 – 59,5
20	DF_{25}	Dodecilfenoli + 25,0 moli	257	1 122	2,00	2	200	3 h	100	2 ata	pastă	74	40 – 40,8
21	DF_{29}	Dodecilfenoli + 29,0 moli	267	1 280	0,75	—	180 - 200	12 h	100	730 mm Hg	pastă	75	41 – 42
22	DF_{32}	Dodecilfenoli + 32,0 moli	267	1 320	2,00	2	200	4 h	100	2 ata	ceară	80	46,5 – 47,5
23	DF_{43}	Dodecilfenoli + 43,1 moli	267	1 896,4	2,00	2	200	6 h	100	2 ata	ceară	87	48,5 – 49,5
24	DF_{51}	Dodecilfenoli + 50,7 moli	267	2 230	2,00	2	200	6 h 30 min	100	2 ata	ceară	88	48,5 – 49,5
25	OC_7	*i*-octilcrezoli + 6,9 moli OE	246	304	2,0	2	198 – 200	1 h 30 min	100	2 ata	lichid	11	Tixotropie
26	OC_{13}	*i*-octilcrezoli + 13,2 moli OE	246	584	2,0	2	185 – 202	2 h 45 min	100	2 ata	lichid	42	10
27	OC_{17}	*i*-octilcrezoli + 17,1 moli OE	246	753	2,00	—	180	4 h 30 min	100	730 mm Hg	pastă	78,5	17,5
28	OC_{22}	*i*-octilcrezoli + 22,5 moli OE	246	990	2,00	2	190 – 201	6 h	100	2 ata	ceară	85	45 – 47
29	OC_{34}	*i*-octilcrezoli + 34,0 moli OE	246	1 496	2,00	2	194 – 205	6 h 15 min	100	2 ata	ceară	85	46 – 48
30	OC_{42}	*i*-octilcrezoli + 42,4 moli OE	246	1 866	2,00	2	179 – 200	6 h 30 min	100	2 ata	ceară	85	46 – 48
31	OC_{49}*	*i*-octilcrezoli + 49,6 moli OE	246	2 182	2,00	2	190 - 202	6 h 15 min	100	2 ata	ceară	85	46 – 48,5
32	OC_{55}	*i*-octilcrezoli + 55,6 moli OE	246	2 446	2,00	2	190 – 200	9 h 30 min	100	2 ata	ceară	85	46 – 48,5
33	DC_5	dodecilcrezoli + 5,5 moli OE	288	246	2,00	2	169 – 178	2 h	100	2 ata	lichid	— 10	3
34	DC_{15}	dodecilcrezoli + 15,0 moli OE	288	660	2,00	2	195 – 201	4 h	100	2 ata	lichid	43	15
35	DC_{27}	dodecilcrezoli + 26,7 moli OE	288	1 175	2,00	—	180 – 200	5 h 30 min	100	730 mm Hg	pastă	82,5	41,2 – 43,4
36	DC_{41}	dodecilcrezoli + 41,1 moli OE	288	1 808	2,00	2	175 – 194	6 h 30 min	100	2 ata	ceară	85	42 – 44,8
37	DC_{47}	dodecilcrezoli + 47,2 moli OE	288	2 077	2,00	2	192 – 201	7 h	100	2 ata	ceară	85	44,5 – 47,5
38	DC_{52}	dodecilcrezoli + 51,6 moli OE	288	2 270	2,00	2	170 – 200	8 h	100	2 ata	ceară	85	45 – 47,5

2. Anexele sînt:

— un sistem de încălzire a reactorului cu ulei cald, uleiul cilindru rafinat cu $E_{50}°C$ = =10°E ce se află într-un vas de 2,5 l *23* şi încălzit într-un cuptor electric *23*;

— un vas cu ulei cald care este conexat de un alt vas cu ulei rece *20*; ambele vase sînt legate de mantaua exterioară a reactorului; vehicularea uleiului cald şi rece se face cu pompa rotativă *19* cu un debit de circa 200 l/h; uleiul cilindru poate fi înlocuit cu produsul difenil (difil).

— un vas de presiune de 5 l capacitate *3*; acest vas *4* se încarcă cu oxid de etilenă lichid, care se menţine tot timpul lucrului la o temperatură de maximum 5°C, cu gheaţă.

Vasul cu oxid de etilenă este prevăzut cu un manometru *5* şi cu o sticlă vizoare *6*. Cantitatea de oxid de etilenă introdusă în vas se determină fie volumetric (lichid), fie gravimetric.

Consumul de oxid de etilenă în timpul reacţiei se urmăreşte prin cîntărire sau cu un debitmetru.

Vehicularea oxidului de etilenă lichid se face cu azot sub presiune din tubul *1*.

Oxidul de etilenă lichid este transformat în vapori prin încălzire la 70—80°C într-o serpentină *7* cufundată într-o baie cu apă *8* şi menţinută la această temperatură cu ajutorul unui încălzitor electric *27*.

Modul de lucru

După deşurubarea termometrului *13* reactorul se încarcă prin orificiul rămas liber cu 226 g *i*-octilfenol şi 1—2% NaOH pulbere calculat asupra alchilfenolului.

— Se închide orificiul de încărcare.

— Se purjează cu azot toată instalaţia pentru eliminarea aerului.

— Se pune în funcţiune agitatorul mecanic şi cuptorul electric. Cînd temperatura uleiului a ajuns la 150°C, se pune în funcţiune pompa rotativă de ulei şi se urmăreşte creşterea temperaturii reactanţilor din reactor.

— Cînd temperatura reactanţilor a ajuns la 150°C, se elimină excesul de azot din instalaţie prin deschiderea ventilului *12* pînă ce manometrul *17* scade la zero.

— Se închid toate ventilele reactorului şi se introduce prin presare cu azot, oxid de etilenă cu un debit reglat astfel ca presiunea în reactor să fie între 1,5—2 ata.

— Se urmăreşte creşterea temperaturii în reactor şi, la nevoie, cu ajutorul uleiului rece, se menţine temperatura de lucru între 150—200°C. Reacţia de oxietilare fiind exotermă, se degajă 20 cal/mol sau 440 cal/kg.

— După ce toată cantitatea măsurată de oxid de etilenă a fost introdusă în reactor, se urmăreşte finalul reacţiei de condensare, care poate fi constatat prin tendinţa de creştere a presiunii interioare şi egalarea ei cu aceea din recipientul cu oxid de etilenă.

— Se închide ventilul de introducere a oxidului de etilenă şi se răceşte reactorul cu ulei rece, manipulînd claviatura respectivă.

— Cînd temperatura reactorului a ajuns la 100°C, se face o mică presiune de 0,2 ata în reactor, cu ajutorul azotului şi se deschide cu atenţie canaua de evacuare a produsului finit.

— Produsul finit este prins într-un vas tarat şi apoi cîntărit. Cunoscînd greutatea lui totală, se poate calcula gradul de polioxietilare a produsului.

Sinteza produsului tensioactiv neionogen *i*-octilfenol condensat cu 34 molecule de oxid de etilenă (OF_{34})

S-au stabilit condiţiile de sinteză care să asigure obţinerea unui randament maxim în produs. În acest sens s-au cercetat parametrii: temperatura de reacţie, cantitatea de catalizator, presiunea de reacţie, debitul reactanţilor şi durata reacţiei.

Rezultatele obţinute sînt arătate în tabelele 1 şi 2.

Interpretarea rezultatelor

Urmărind datele înscrise în tabelele 1 şi 2 şi în figurile 2—16 se desprind următoarele observaţii:

1. Variind temperatura reactorului de la 200°C la 125°C durata reacţiei creşte foarte puţin, şi anume de la 4 ore la 4 ore şi 45 min. Coborînd temperatura de reacţie la 100°C, durata reacţiei de condensare creşte brusc, ajungînd la 7 ore şi 20 min, pentru a se ajunge la gradul de polimerizare de 34 molecule de oxid de etilenă.

2. Variind presiunea de la 2 ata la 1,5 ata, durata reacţiei de condensare pentru un grad de polimerizare de circa 34 creşte cu circa o oră şi de la 1,5 ata la 1 ata, durata reacţiei creşte cu $1^1/_2$ ore.

3. Variind cantitatea de catalizator NaOH, durata reacţiei de concentrare creşte mai accentuat, şi anume: de la 2% la 1,5% NaOH, durata creşte cu $1^1/_2$ ore, de la 1,5% la 1% NaOH durata creşte cu 2 ore, iar de la 1% la 0,5% NaOH, durata creşte cu 3 ore.

Aceste rezultate ne îndreptăţesc să stabilim condiţiile maxime şi minime pentru sinteza produsului tensioactiv OF_{34}:

Condiţiile maxime:

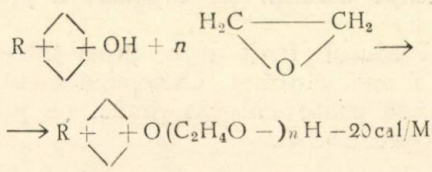
presiunea în reactor 2 ata;
temperatura în reactor 200°C;
catalizator NaOH 2%;
durata reacţiei de condensare cu oxid de etilenă este 4 ore pentru OF_{34}.

Condiţiile minime :

presiunea în reactor 2 ata ;
temperatura în reactor 125°C ;
catalizator NaOH 1,5% ;
durata reacţiei de condensare cu oxid de etilenă pentru OF_{34} este $4^1/_2$ ore.

Caracteristicile produsului OF_{34}, obţinut în condiţiile variate ale parametrilor, sînt aproape neschimbate (tabela 1).

Reacţia chimică de condensare care are loc, se poate reprezenta astfel :



„*n*" poate avea teoretic orice valoare.

Astfel, plecîndu-se de la alchilfenolii şi alchilcrezolii sintetizaţi de autori s-a reuşit condensarea lor cu un număr variabil de molecule de oxid de etilenă de la 3—55 molecule fiind posibil să se obţină şi produşi cu un grad superior de polioxietilare.

Tabela 2 înfăţişează toată gama de produşi tensioactivi neionogeni obţinuţi, condiţiile de lucru şi unele caracteristici mai importante.

Simbolurile OF respectiv OC, DF şi DC urmate de indicii numerici folosiţi de autori pentru simplificare, arată media gradului de polioxietilare a fiecărui produs, care în realitate este un amestec complex de molecule de alchilat cu diferite grade de polioxietilare, aşa cum se indică de altfel şi în literatura de specialitate.

4. În fig. 2 se arată relaţia între punctul de tulburare şi gradul de polioxietilare a aducţilor.

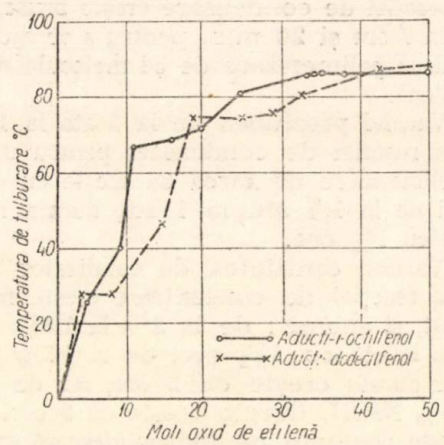


Fig. 2. Relaţia dintre temperatura de tulburare şi gradul de oxietilare.

Se constată că :

a) Punctul de tulburare creşte cu mărirea gradului de polioxietilare, devenind practic constant la un grad de condensare cu peste 20 molecule oxid de etilenă.

b) Punctul de tulburare depinde de compoziţia aductului.

c) Cunoscînd punctul de tulburare al unui produs polioxietilat din aceeaşi clasă, se poate deduce gradul de polioxietilare în cazul produşilor cu grad de policondensare mic.

5. În fig. 3 se arată relaţia între indicii de refracţie şi gradul de polioxietilare. Se constată că valoarea indicelui de refracţie scade cu creşterea gradului de polioxietilare, atît în cazul aducţilor cu alchilfenoli, cît şi în cazul aducţilor cu alchilcrezoli.

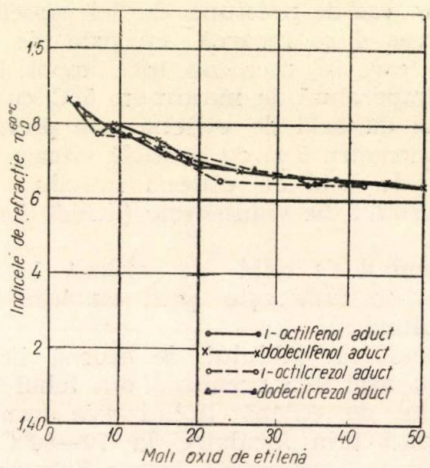


Fig. 3. Variaţia indicelui de refracţie în funcţie de gradul de polioxietilare.

Aducţii obţinuţi au indici de refracţie aproape constanţi, începînd de la un grad de condensare cu 20 molecule de oxid de etilenă,

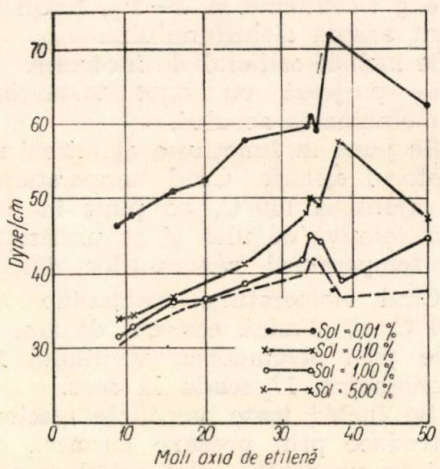


Fig. 4. Variaţia tensiunii superficiale apă—aer (dyne/cm) în funcţie de gradul de oxietilare la soluţia de *i* - octilfenol oxietilat.

a *i*-octilfenolului sau a *i*-octilcrezolului şi de la un grad de condensare cu 30 molecule de oxid de etilenă a dodecilfenolului sau dodecilcrezolului.

6. În figurile 4, 5, 6 și 7 se arată variația tensiunii superficiale apă-aer, a acestor produși tensioactivi, în funcție de gradul lor de polioxietilare. Din aceste grafice se constată că :

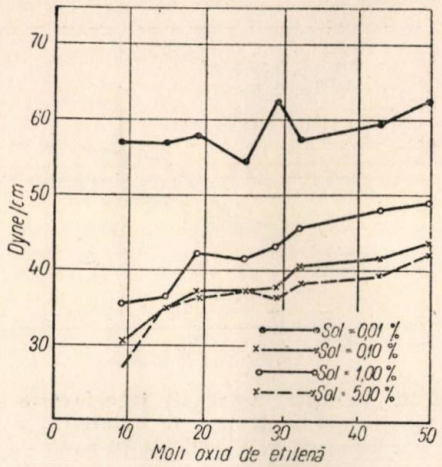


Fig. 5. Variația tensiunii superficiale apă—aer (dyne/cm) în funcție de gradul de oxietilare a dodecilfenolului oxietilat.

a) Tensiunea superficială apă-aer scade cu creșterea concentrației soluției de substanță tensioactivă.

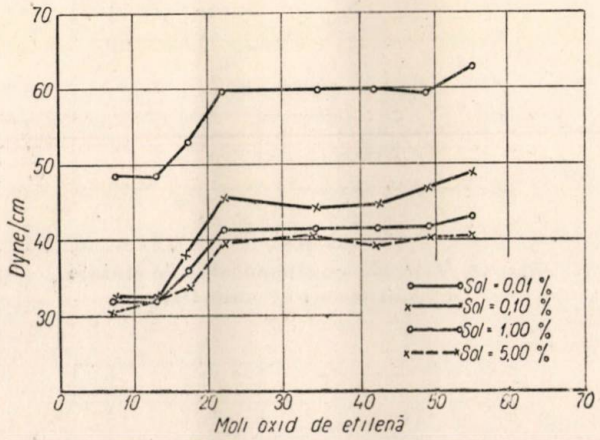


Fig. 6. Variația tensiunii superficiale apă—aer (dyne/cm) în funcție de gradul de oxietilare la soluția de *i*-octilcrezol oxietilat.

b) Tensiunea superficială apă-aer crește cu mărirea gradului de polioxietilare, prezentînd o inflexiune la valori ce variază între 38—42 dyne/cm pentru soluția de 1% aduct în apă, pentru *i*-octilfenolaductul cu 34 molecule de oxid de etilenă și pentru dodecilfenolaductul cu 29 molecule de oxid de etilenă.

În cazul aducților cu alchilcrezoli, prima inflexiune a curbei apare pentru *i*-octilcrezol aductul cu 13 molecule de oxid de etilenă, a doua inflexiune pentru aductul cu 22 molecule de OE și a treia inflexiune pentru aductul cu 49 molecule de OE, cel din urmă avînd valoarea de 41,7 dyne/cm pentru soluția de 1% în apă.

În cazul dodecilcrezoladucților, prima inflexiune apare pentru aductul cu 15 molecule de OE, a doua inflexiune pentru aductul cu 27 molecule de OE, a treia inflexiune pentru aductul cu 41 molecule de OE, ultimul avînd valoarea tensiunii superficiale de 39,3 dyne/cm, pentru soluția de 1% aduct în apă.

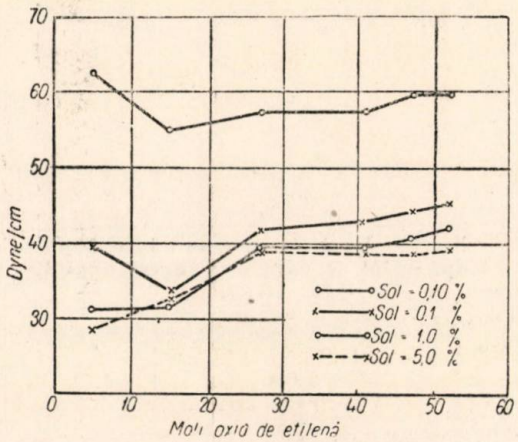


Fig. 7. Variația tensiunii superficiale apă—aer (dyne/cm) în funcție de gradul de oxietilare la soluția de dodecilcrezol oxietilat.

Inflexiunea observată indică în prealabil tipul aducților care inversează emulsiile de tipul A/U în U/A.

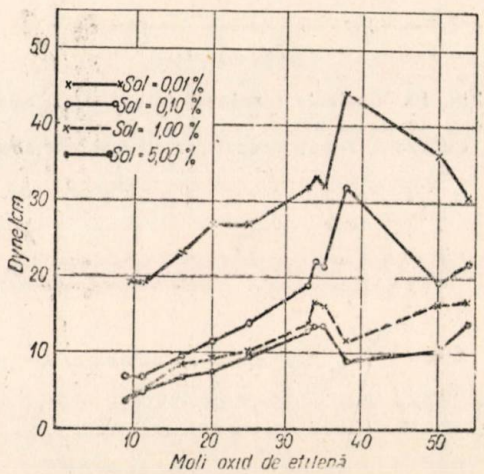


Fig. 8. Variația tensiunii interfaciale apă—ulei de parafină, pentru soluția de *i*-octilfenoladucți.

7. Din figurile 8, 9, 10 și 11 se constată că tensiunea interfacială între apă și ulei de parafină crește cu mărirea gradului de polioxietilare a aducților.

Ea scade cu creşterea concentraţiei de aduct în apă.

Valorile tensiunilor interfaciale apă-ulei de parafină sînt cuprinse între 4,6—13,4 dyne/cm pentru o soluţie de 1% aduct alchilfenoli şi de 3,8—16 dyne/cm pentru soluţii de 1% alchilcrezoli în apă. De la un grad de polioxietilare de 20 moli de OE pentru izooctilfenoli, respectiv crezoli aducţi şi de 30 moli

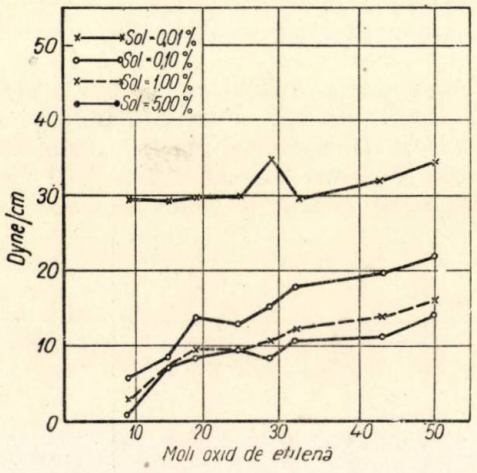


Fig. 9. Variaţia tensiunii interfaciale apă—ulei de parafină, pentru dodecil-aducţi.

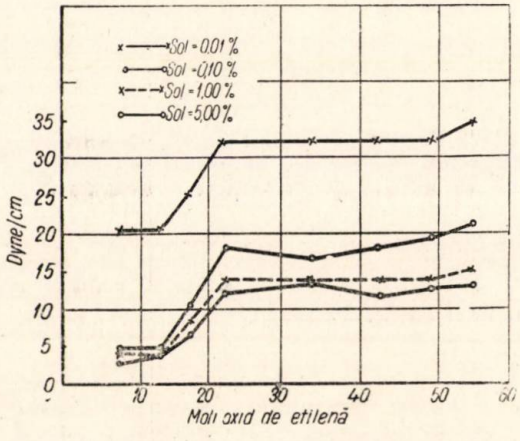


Fig. 10. Variaţia tensiunii interfaciale apă—ulei de parafină, în funcţie de gradul de oxietilare a *i*-octilcrezolilor aducţi obţinuţi.

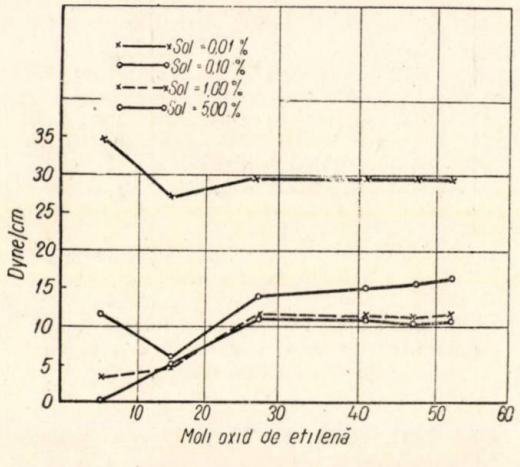


Fig. 11. Variaţia tensiunii interfaciale apă—ulei de parafină, în funcţie de gradul de oxietilare a dodecilcrezolilor aducţi obţinuţi.

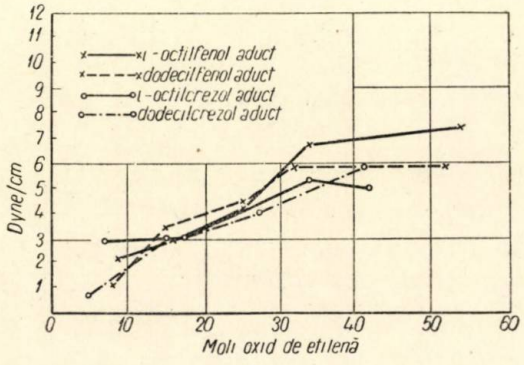


Fig. 12. Variaţia tensiunii interfaciale apă sărată—petrol şi gradul de oxietilare a soluţiei de 0,5% aducţi în apă.

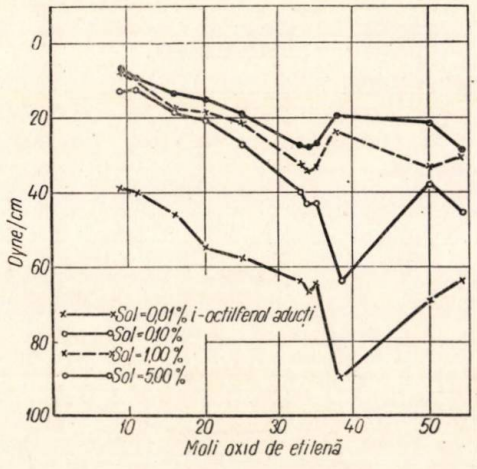


Fig. 13. Variaţia coeficientului de etalare a alchilfenolilor oxietilaţi.

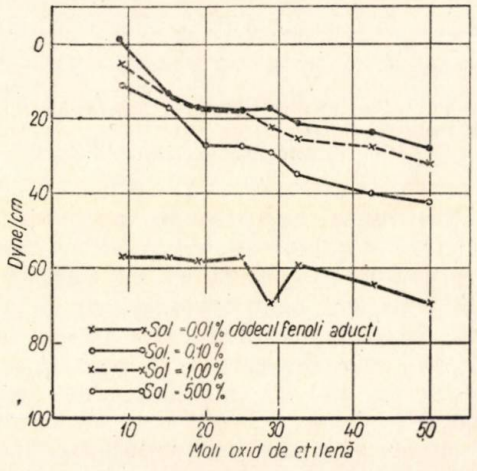


Fig. 14. Variaţia coeficientului de etalare a alchilfenolilor oxietilaţi.

OE, pentru dodecilfenoli, respectiv crezoli aducți, valoarea tensiunii interfaciale apă-ulei de parafină rămîne practic constantă.

8. Din fig. 12 se constată că tensiunea interfacială între apa sărată (20% NaCl) și petrol lampant rafinat crește cu mărirea gradului de polioxietilare a aducților. Pentru aceeași concentrație de aducți în apă, valoarea ei este mai scăzută ca aceea față de interfața apă-ulei de parafină.

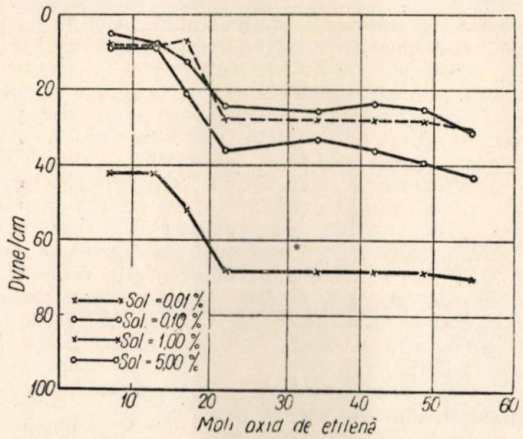


Fig. 15. Variația coeficientului de etalare a izooctilcrezolilor oxietilați.

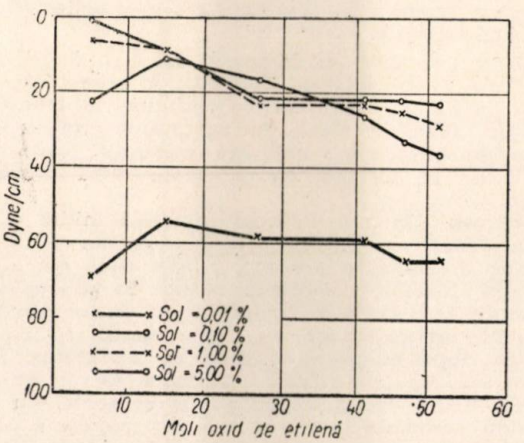


Fig. 16. Variația coeficientului de etalare a dodecilcrezolilor oxietilați.

9. Din figurile 13, 14, 15 și 16 rezultă că, coeficientul de etalare a aducților alchilfenolici și alchilcrezolici tinde spre valori pozitive cu cît aducții conțin în molecula lor un număr mai mic de molecule de oxid de etilenă.

Cu cît gradul de polioxietilare crește, cu atît valorile acestui coeficient sînt mai negative iar la un grad de polioxietilare superior de 20 valorile acestui coeficient rămîn practic constante. Aceeași tendință se observă și în cazul cînd concentrația soluției de aduct în apă este mai mică.

Valoarea de umectare a acestor produși este legată de valoarea coeficientului de etalare. Pentru soluțiile ce conțin 1% alchilfenoladucți în apă, coeficientul de etalare variază între -5 și -33 dyne/cm, iar pentru soluțiile ce conțin 1% alchilcrezoladucți, coeficientul de etalare variază între -6 și -28 dyne/cm.

Institutul de Cercetări pentru Foraj și Extracție. Laboratorul de substanțe tensioactive. Cîmpina

BIBLIOGRAFIE

1. Voicu O. și Popescu F., Contribuțiuni la studiul alchilării fenolilor și crezolilor cu olefine superioare. Academia R.P.R. Revista Studii și Cercetări de Chimie, Anul *VII*, nr. 4, 1959, p. 587—602.
2. Angelescu E., Introducere în Chimie Fizică, p. 66—67, 1940.
3. Nicolescu I. V. și Ionescu O., Analele Universității C. I. Parhon, București, *15*, 103, 1957.
4. Nenițescu C. D., Tratat elementar de Chimie Organică, Editura Tehnică, București, 1956.
5. Rehbinder și Venstrom, Kolloidzeitschrift *23*, 145, 1930.
6. Gadaskina, Rudkovski și Jarjenskaia, Jurnal Prikladnoi Himii vol, 30 nr. 1, p. 148—154, 1957.
7. Lindner K., Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, Stuttgart, 1954.
8. Schwartz, Perry T. W., Chimie et Technologie des agents tensioactifs, Dunod, Paris 1955
9. Stüpel H., Synthetische Wasch-und Reinigungsmittel, Konradin-Verlag, Stuttgart 1954.
10. Wurzschmitt Z., Anal Chem. 130, p. 105—185, 1950.
11. Griffin J., Soc. Cosmet. Chem. *5* (4), 1954.
12. * * * Second International Congress of surface activity. London, Butterworths Scientific Publications, vol. *IV*, p. 352, 1957.
13. David E., Gushee O. și Schtlerr L., Ind. and Eng. Chem. vol. *51*, nr. 7, p. 798, 1959.
14. Hess L. G. și Filton V. V., Ind. and Eng. Chem 42, nr. 6, p. 1 251—1 258 1950.
15. Voicu O. și Popescu F., Prepararea unor substanțe tensioactive neionogene pentru desemulsionarea țițeiului. Tema 17 B/1959. Arhiva I.C.F.E. Cîmpina.
16. Voicu O. și Popescu F., Noi substanțe tensioactive ce vor fi utilizate în industria petroliferă din R.P.R. pentru mărirea productivității sondelor și pentru desalinarea țițeiului. Revista Petrol și Gaze vol. XI, nr. 8, 1960.

DEZVOLTAREA FABRICĂRII FIBRELOR CHIMICE ÎN REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Dr. A. Hunyar

Economia Republicii Democrate Germane se găsea la sfîrşitul războiului în faţa problemei reconstrucţiei şi repunerii în funcţiune a tuturor obiectivelor industriale. Producţia fibrelor sintetice nu constituia o excepţie şi în acest sector trebuiau înlăturate pagubele datorite războiului şi reutilate uzinele potrivit descoperirii unor noi surse de materii prime. Astfel, în ultimii 15 ani, s-a înregistrat o dezvoltare însemnată atît în sectorul fibrelor de celuloză, cît şi al fibrelor sintetice.

Una dintre primele probleme a fost stabilirea raportului cantitativ între producţia de fibre celulozice şi sintetice. Se poate constata că în general, în majoritatea ţărilor, producţia de fibre celulozice a crescut. Chiar în S.U.A. se construiesc noi uzine pentru fabricarea fibrelor celulozice. În timp ce în anul 1956 producţia mondială de celofibră era de 1 364 500 t, în anul 1958 ea a ajuns la 1 898 500 t. Producţia de mătase artificială a crescut de la 1 001 600 t în anul 1956 la 1 382 000 t în 1958. Într-un interval de doi ani s-a ajuns la o creştere apreciabilă a producţiei acestor fibre. S-ar putea trage concluzia că şi în R.D.G. ar fi necesară o dezvoltare a producţiei de fibre pe bază de celuloză. Planurile de perspectivă ale industriei de fibre celulozice a R.D.G. nu prevăd însă o mărire substanţială a producţiei acestor fibre, cu excepţia producţiei de mătase cord. În schimb, faţă de 106 000 t celofibră produse în 1955, 117 600 t în 1957, în 1958 s-au produs numai 118 000 t, ceea ce marchează stabilizarea producţiei la acest ordin de mărime. O creştere a producţiei s-ar putea realiza numai pe seama sporirii productivităţii instalaţiei. Motivul este uşor de înţeles, dacă ţinem seamă de faptul că în R.D.G. producţia de fibre celulozice pe cap de locuitor a atins valoarea cea mai ridicată din lume. În R.D.G. se produc 8,3 kg fibre celulozice pe cap de locuitor şi consumul de fibre celulozice este foarte ridicat. În S.U.A., Japonia, R.F.G., Franţa, Italia şi Marea Britanie producţia pe cap de locuitor este de numai 4,2 kg, deşi aceste ţări produc mult mai multă celofibră decît toate celelalte ţări la un loc, unde producţia pe cap de locuitor este de numai 0,36 kg.

Această situaţie a determinat de fapt în mare măsură lucrările de dezvoltare a industriei de fibre sintetice şi îndeosebi lărgirea producţiei de Dederon, Prelana, Wolcrylon, Lanon şi CPV. Situaţia actuală, cît şi dezvoltarea în perspectivă a industriei de fibre chimice din R.D.G. este redată în linii mari în cele ce urmează :

Mătasea artificială. Capacitatea producţiei pentru mătasea artificială a atins în R.D.G. aproape faza finală a dezvoltării sale. Prin mărirea uzinelor de la Premnitz, acestea au devenit unul dintre cele mai mari centre de producţie de mătase artificială din lume. Dezvoltarea acestor uzine a condus la un procedeu foarte modern, prin care după filare, mătasea artificială se dezacidifică total. Procedeul de posttratare se reduce numai la desulfurare. Dezacidificarea se realizează prin conducerea firului proaspăt obţinut peste 2 role, care sînt continuu spălate cu apă, astfel încît mătasea se dezacidifică total. Firul finit se prinde într-o centrifugă, iar conusul se trimite apoi la desulfurare. Instalaţiile de viscoză de la Premnitz sînt larg automatizate şi se disting printr-o construcţie foarte modernă.

Mătasea cord. În ceea ce priveşte această mătase, în R.D.G. se pun încă probleme serioase. Pe de o parte, sînt necesare construcţii pentru capacităţi de producţie mai mari, în acelaşi timp, aceste instalaţii trebuie realizate conform celei mai avansate tehnici, astfel ca indicii realizaţi pe plan mondial pentru mătasea cord să fie atinşi şi în R.D.G. Aceste măsuri vor determina modificări în procesul de filare şi în caracteristicile materiilor prime.

Celofibra. În domeniul celofibrei R.D.G. posedă o capacitate de producţie relativ mare. Aici se pune în primul rînd problema reconstrucţiei instalaţiilor parţial învechite şi în al doilea rînd problema ameliorării calitative. Această ameliorare nu depinde numai de procesul de filare, ci şi de calitatea materiilor prime. În această direcţie, eforturile sînt orientate nu numai spre ameliorarea calităţii materiilor prime, ci şi spre uniformizarea lor. Unele măsuri speciale de dezvoltare în domeniul celofibrei au condus la o serie de tipuri noi. Astfel, s-a creat o fibră scămoşată, care prin suprafaţa ei rugoasă dă rezultate foarte bune la filare şi posedă caracteristicile lînii. O altă linie de dezvoltare a condus la fabricarea unui tip de celofibră cu grad mare de încreţire şi cu un coeficient de gonflare redus. Aceste caracteristici s-au realizat printr-un procedeu special de filare şi prin adausuri de produşi intermediari pe bază de răşini condensate sau alţi agenţi auxiliari.

În privinţa fibrelor sintetice, după terminarea războiului exista numai o instalaţie mică de fibre CPV şi Dederon (Perlon). Este de remarcat că producţia de CPV nu a fost prea mult dezvoltată. În schimb, producţia de Dederon a crescut foarte mult. În sectorul fibrelor sintetice sînt de semnalat, de asemenea, progrese realizate în domeniul fibrelor poliesterice şi poliacrilonitrilice.

Fibrele de CPV. În domeniul fibrelor de CPV s-a prevăzut numai lărgirea instalaţiilor productive, fără a se introduce modificări apreciabile în tehnologia acestor fibre. În afară de aceasta se vor produce fibre de clorură de polivinil clorurată, care după dizolvare în acetonă vor fi filate după procedeul umed.

Dederon. Mătasea Dederon produsă iniţial a fost perfecţionată şi sensibil ameliorată din punct de vedere calitativ. În prezent, există două căi de fabricaţie. Metoda mai veche constă în polimerizarea continuă în autoclave, obţinerea de tăieţei din polimerizat, extracţia lor din monomerii reziduali şi filarea după retopirea acestora pe un grătar. După filare se întrerupe procesul, mătasea se supune unei etirări într-o operaţie separată şi se spală din nou. Metoda comportă deci o dublă întrerupere a procesului tehnologic. Un alt procedeu, elaborat la Wolfen, constă în polimerizarea continuă, omogenizarea topiturii şi filarea directă a mătăsii. În acest caz procesul tehnologic este întrerupt numai o singură dată, după filare, etirarea efectuîndu-se separat. Avantajele acestei polimerizări continue sînt evidente. În domeniul primului procedeu însă, (adică al procesului de granulare) există mai multă experienţă la o producţie pe scară mai mare. Procedeul pare şi ceva mai sigur din punct de vedere al realizării tehnologice, deoarece o deranjare a polimerizării perfect continue ar duce la oprirea completă a producţiei, în timp ce în procedeul granulării este posibilă o compensaţie prin depozitare.

În ultimii ani s-au realizat progrese însemnate în special în domeniul îmbunătăţirii calitative. Aceste progrese au fost posibile datorită analizării deficienţelor şi realizării unui control mai eficace al întregului proces de fabricaţie. La Premnitz s-a construit o instalaţie pentru fabricarea fibrilelor Dederon. În prezent se fabrică două tipuri de fibre ; un tip

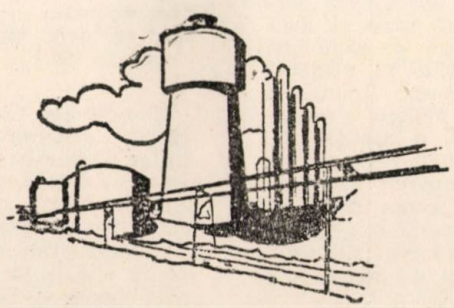
de lînă cu titrul lînii şi un tip de bumbac cu titru fin. Ambele produse se prelucrează sub formă de amestecuri cu celofibră şi alte fibre. Dezvoltarea fibrilelor Dederon se bazează pe faptul că amestecurile de Dederon cu alte fibre se pot realiza foarte bine sub formă de fibrile, obţinînd efecte optime. Astfel, prin adăugarea de fibre Dederon la celofibră sau alte fibre, se realizează o rezistenţă mărită la uzură a ţesăturii şi deci o ameliorare a valorii de utilizare prin creşterea duratei. Trebuie menţionat că la introducerea fibrilelor Dederon s-au întîmpinat şi unele dificultăţi, deoarece prelucrarea prin filare combinată punea în faţa industriei textile o serie de probleme noi. În momentul de faţă, aceste dificultăţi sînt aproape complet înlăturate. Ca şi fibra de Lanon, despre care vorbim în continuare, fibra de Dederon are o secţiune circulară şi o suprafaţă relativ netedă. Acest fapt determină adesea apariţia efectului pilling, adică formarea de noduli de fibre la suprafaţa ţesăturii, ceea ce micşorează considerabil utilizarea ţesăturilor din astfel de fibre. Aceasta este cauza pentru care s-a acordat o atenţie deosebită elaborării de fibre profilate. Prin modificarea secţiunii duzelor s-a reusit a se obţine fibre profilate în secţiune nerotundă, precum şi fibre cu unul sau mai multe goluri. Dezvoltarea viitoare în acest domeniu prevede tipizarea diferitelor secţiuni care se vor dovedi mai avantajoase. Fibrele profilate prezintă o tendinţă mult mai redusă de pilling, posedă o capacitate mărită de înfoiere şi se prelucrează mai bine. Dezavantajele procedeului constau în dificultăţi mărite la filare şi în creşterea preţului de cost al fabricării duzelor. Cu toate acestea, procedeul apare ca deosebit de avantajos şi valoros.

Fibrele de Lanon. După introducerea în fabricaţie a fibrei Dederon, s-a pus problema dacă prin amestecarea fibrei Dederon cu alte fibre se poate realiza un înlocuitor de lînă, adică dacă adaosurile de fibre Dederon conferă unei ţesături sau tricotajelor proprietăţi similare lînii. În prezent, se poate da acestei întrebări un răspuns negativ. Cu toate avantajele importante ale fibrelor Dederon, ele nu pot realiza stabilitatea de formă a ţesăturilor sau tricotajelor confecţionate din lînă sau cu conţinut de lînă. Fibra Dederon este prea moale şi prea friabilă pentru a conferi amestecurilor aceste calităţi deosebite. De aceea a fost necesar să se găsească alte fibre care să posede aceste caracteristici într-o măsură mai mare. Una dintre aceste fibre avînd o mare elasticitate este Lanonul, o fibră poliesterică pe bază de polietilenglicoltereftalat. În procesul de perfecţionare se tinde spre găsirea metodelor optime de condensare a fibrelor, cu obţinerea unei rezistenţe mărite la topire şi a unui grad de vopsire mai bun. În privinţa policondensării s-a dovedit că sînt posibile două căi. Prima : reesterificarea şi îndepărtarea glicolului pus în libertate cu ajutorul unui curent de gaz inert, cea de-a doua : îndepărtarea glicolului în vid. Practica a arătat că al doilea procedeu este mai sigur în domeniul industrial.

Lucrările în ceea ce priveşte stabilizarea topiturii şi ameliorarea gradului de vopsire nu sînt încă încheiate.

Fibrele poliacrilonitrilice. Alături de fibra Lanon, fibrele poliacrilonitrilice au făcut să se întrevadă ameliorarea condiţiilor de întrebuinţare a lînii, întrucît ele prezintă proprietăţi similare. S-a constatat însă că cele două fibre posedă domenii de utilizare specifice cu avantaje deosebite. Fibra Lanon este mai cu seamă avantajoasă pentru sectorul confecţiilor de îmbrăcăminte, în special pentru ţesături, în timp ce fibra poliacrilonitrilică cunoscută în R.D.G. sub numele de Prelana şi Wolcrylon este preferabilă în domeniul tricotajelor. În producţie se folosesc două căi. Pe de o parte poliacrilonitrilul a fost filat umed dintr-o soluţie de dimetilformamidă într-un amestec de apă şi dimetilformamidă, obţinîndu-se Wolcrylonul. Pe de altă parte, la Premnitz s-a elaborat o fibră cunoscută sub denumirea comercială de Prelana, care se filează tot din dimetilformamidă în hexantriol. Ambele căi şi-au dovedit utilitatea. Fibra de Wolcrylon are avantajul că nu necesită agenţi speciali de precipitare, aşa cum necesită Prelana. Aceasta se distinge prin calitatea bună, proces de filare sigur şi posibilitatea unei recuperări raţionale a dimetilformamidei. În prezent, sarcina principală o constituie raţionalizarea procedeului de fabricaţie şi ameliorarea calităţii, în special a gradului de vopsire. În faza actuală, o parte a fibrelor se vopseşte imediat după filare. Acest procedeu de vopsire dă fibre frumos colorate în nuanţe nete; la aceasta se adaugă şi preţul de cost redus al operaţiei de vopsire. Dezavantajul constă însă în varietatea redusă a nuanţelor.

Dezvoltarea în ansamblu a industriei de fibre sintetice din R.D.G. a făcut ca într-un timp relativ scurt să se ajungă la cunoaşterea obiectivelor care trebuie urmărite în acest sector. Concluzia ce se impune este o limitare a dezvoltării fibrelor celulozice în favoarea unei dezvoltări intensificate a fibrelor sintetice.



ÎMBUNĂTĂȚIREA METODELOR DE LUCRU PRIVIND BUNA UTILIZARE A FONDURILOR DE INVESTIȚII

Ing. S. Ghips și chim. I. Eisenfratz

Industria chimică din țara noastră a luat un puternic avînt în anii regimului de democrație populară. Partidul și guvernul duc o politică consecventă de valorificare cît mai rațională și la un nivel superior a bogățiilor solului și subsolului nostru, pentru a fi transformate în produse necesare celorlalte ramuri ale economiei naționale sau în bunuri de larg consum și pentru a mări cantitatea de mărfuri destinate exportului. Această politică s-a concretizat în fondurile importante acordate acestei ramuri, care în perioada 1948—1959 se ridică la peste 62 miliarde lei și care au contribuit la creșterea producției globale de circa 10 ori.

Sectorul chimic din țara noastră s-a mărit în ultimii ani cu un număr însemnat de uzine noi ca de exemplu: Uzinele de superfosfați și acid sulfuric-Năvodari, Fabrica de antibiotice-Iași, Uzina de fibre și fire sintetice-Săvinești, Uzina de sodă nr. 2 etc., precum și cu numeroase secții în uzinele existente.

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. pentru dezvoltarea economiei naționale pe anii 1960—1965 stabilesc un volum de investiții din fondurile statului de 170—180 miliarde lei din care 58—59% pentru continuarea dezvoltării industriei.

Din fondul respectiv de circa 105 miliarde lei, 20% adică circa 21 miliarde vor fi alocate pentru industria chimică. Rezultă că în următorii 6 ani fondurile de investiții vor fi de 3 ori mai mari ca în perioada 1948—1959. Aceste investiții trebuie să ducă în 1965 la creșterea producției globale a industriei chimice, a cauciucului, a celulozei și a hîrtiei de 3,3 ori față de 1959 și să se producă de 2,9 ori mai multe produse sodice, de 9,6 ori îngrășăminte minerale 100%, de peste 16 ori mase plastice și rășini sintetice etc.

La realizările importante obținute în sectorul chimic a contribuit în mare măsură ajutorul substanțial primit din partea U.R.S.S., care ne-a furnizat proiecte și instalații și ne-a acordat asistență tehnică la construirea celor mai importante unități chimice.

În regimul democrat-popular, investițiile capitale reprezintă principalul instrument în realizarea reproducției socialiste lărgite. Prin planul de investiții se concretizează sarcinile care determină folosirea unei părți a venitului național pentru reproducția lărgită a fondurilor fixe, investițiile capitale reprezentînd totalul cheltuielilor necesare pentru achiziționarea, construirea și montarea mijloacelor fixe. Lucrările de investiții avînd un rol important în lărgirea bazei materiale de producție și în creșterea productivității muncii, fondurile respective trebuie folosite rațional și cu simț de răspundere.

În expunerile făcute la plenarele C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958 și decembrie 1959 tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej a arătat că fondurile destinate investițiilor trebuie îndreptate spre lucrări de mare eficacitate economică, care să ducă la dezvoltarea într-un ritm accentuat a economiei naționale și a venitului național, scoțînd în evidență totodată lipsurile existente în planificarea, finanțarea și folosirea fondurilor de investiții. Pentru eliminarea acestor lipsuri trebuie acordată o atenție deosebită analizării tuturor soluțiilor tehnico-economice, care determină eficiența optimă a fondurilor investite. Acest lucru se poate obține prin utilizarea rațională și cu economie a mijloacelor financiare și a timpului de lucru de care dispunem, atît în procesul de realizare a investițiilor, cît și în procesul de obținere a producției respective.

Factorul principal care trebuie să determine planificarea unei investiții îl constituie oportunitatea și necesitatea lucrării; Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. precum și indicațiile date de partid și guvern prevăd în această privință ca partea principală a sporirii capacității de producție să fie obținută pe seama eliminării locurilor înguste, a lărgirii și reutilării întreprinderilor existente la nivelul tehnicii moderne, și numai în al doilea rînd prin construirea de unități noi.

În general, lucrările de lărgire și reconstruire a instalațiilor existente se pot realiza cu fonduri mai reduse și într-un termen mai scurt decît în cazul construirii de întreprinderi noi, se pot înlătura cheltuielile suplimentare, utilizînd sau dezvoltînd resursele și racordurile existente, se pot obține economii în exploatare și regie, se evită greutățile în privința recrutării forțelor de muncă, se economisesc cheltuielile necesare pentru lucrări cu caracter social, edilitar, cultural etc. De exemplu, prin mărirea capacității de producție la U.P.S.O.M. de la 200 000 la 300 000 t/an bicarbonat de sodiu brut, indicii economici obținuți sînt superiori celor de la Uzina de sodă nr. 2:

Ind. tehnico-economici	%	U.P.S.O.M.	U. S. nr. 2
Lei investiții			
t bicarbonat brut	%	100	155
Valoarea producției			
lei investiții	%	100	65
Preț de cost:			
b. s. b.	%	100	104
sodă calcinată	%	100	112
sodă caustică	%	100	106

Situația este asemănătoare și la compararea dezvoltării uzinelor existente „Petre Poni" și „21 Decembrie" cu U.S.A.S.-Năvodari:

	%	„Petre Poni"	„21 Decembrie"	U. S. A. S. Năvodari
Lei investiții				
t acid sulfuric	%	100	102	132
Valoarea producției				
lei investiții	%	100	105	85
Preț de cost:				
acid sulfuric realizat în 1959	%	100	89	115

Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. arată că prin orientarea investițiilor spre modernizarea, reutilarea și dezvoltarea întreprinderilor existente, eliminarea utilajelor uzate fizic și moral, se poate obține cu mai puțin de jumătate din totalul investițiilor, circa două treimi din sporul de producție planificată.

O eficacitate corespunzătoare a investițiilor nu se poate obține fără a se ține seamă de realizările tehnice moderne, fără adaptarea unor soluții tehnologice

bine studiate din punct de vedere tehnic şi satisfăcătoare din punct de vedere economic.

Verificarea insuficientă a proceselor tehnologice pentru aceste produse în pilot ca şi a aparaturii proiectate, precum şi imprimarea unui caracter productiv acestor instalaţii experimentale la scară semi-industrială înainte de a se fi tras toate concluziile din funcţionarea lor prealabilă, a condus la nerealizarea indicilor tehnico-economici şi producţiei scontate.

Secţia de decuprare a cenuşilor de pirită de la uzina „Petru Poni", realizată în primii ani după naţionalizarea întreprinderilor pentru a răspunde necesităţilor mereu crescînde de cupru ale economiei naţionale, a fost proiectată şi executată prin mijloace proprii, experienţa altor ţări de democraţie populară nefiind cunoscută la acea dată. Perioada de punere la punct a acestei instalaţii realizată pentru prima oară în ţară s-a caracterizat prin opriri pentru reparaţii şi completări, iar randamentele obţinute în această perioadă experimentală au fost reduse.

Concluziile trase în urma funcţionării acestei instalaţii în condiţiile sus-menţionate au condus în final la transformarea unor părţi ale instalaţiei şi la îmbunătăţirea procesului tehnologic. Pentru exemplificare, arătăm mai jos randamentele şi cantitatea prelucrată înainte şi după transformarea instalaţiei :

	Randament de extracţie
Înainte de transformare	35 %
După transformare	85 %

În unele uzine din industria acidului sulfuric se mai lucrează cu cuptoare de prăjire a piritei cu o productivitate de 80—140 kg/h şi m^2 suprafaţă de cuptor, faţă de 9—10 t, ce se obţin în cuptoarele cu pat fluidizat. Atenţia deosebită pe care o acordă Uniunea Sovietică introducerii tehnicii noi chiar şi în uzinele aflate în curs de construcţie, a făcut ca la fabrica de la Năvodari, prin schimbarea soluţiei tehnice, adică transformarea cuptoarelor polietajate pe procedeul cu pat fluidizat, capacitatea de producţie la acid sulfuric să fie, în aceeaşi instalaţie, cu circa 50% mai mare decît cea proiectată iniţial.

Alimentarea cu abur pentru energie electrică şi pentru necesităţile tehnologice are o importanţă deosebită pentru industria chimică, cazanele de abur avînd o pondere însemnată în costul investiţiilor, iar preţul de cost al aburului produs influenţînd simţitor costurile de fabricaţie. Cu toate acestea, ca urmare a faptului că Ministerul Industriei Grele nu a început încă fabricaţia unor cazane cu parametrii corespunzători tehnicii aplicate în ţările prietene, unele unităţi noi sînt echipate cu cazane de 40 ata, care dau randamente reduse. Prin folosirea de cazane de 100 ata s-ar realiza, la unităţile aflate în construcţie, reducerea investiţiilor şi economii anuale de zeci de mii de tone de combustibil convenţional.

O altă cale de folosire raţională a fondurilor de investiţii o constituie reducerea costului lucrărilor, care se poate realiza atît prin proiectare, cît şi prin modul de execuţie.

În legătură cu proiectarea obiectivelor industriale, se pune un accent deosebit pe micşorarea volumului fizic de construcţii în care se amplasează instalaţiile chimice. Proporţia exagerată a construcţiilor în cadrul unora din investiţiile industriale proiectate şi realizate pînă în prezent a dus la scumpirea inutilă a acestora. S-a pierdut din vedere faptul că rolul activ în realizarea producţiei îl au utilajele şi nu construcţiile. Astfel, sînt amplasate în hale mari sobele de sinteză a SO_3 la fabricile de acid sulfuric de la Uzinele „Petre Poni", „21 Decembrie" şi Năvodari, cuptoarele tunel de la fabrica de plăci de faianţă şi gresie de la Combinatul „Karl Marx" etc.

La Combinatul chimic nr. 1 instalaţia de acid azotic este amplasată complet într-o clădire. Din cauza gazelor, pereţii halei s-au corodat şi sînt în curs măsuri de protecţia muncii. De asemenea, dacă la Uzina de sodă nr. 2 s-ar fi montat în aer liber o serie de coloane, s-ar fi economisit o hală, cu o înălţime de 45 m, pentru a cărei construcţie s-au folosit peste 1 000 t laminate.

Unele încercări de amplasare a unor instalaţii în aer liber au fost făcute de IPROCHIM în anii trecuţi, neanalizîndu-se însă temeinic posibilităţile de funcţionare ale instalaţiei respective. Acesta a fost cazul instalaţiei de decuprare de la Uzinele „Petre Poni", a instalaţiei de clorosulfonare de la I.C.F. nr. 4 etc. Nu s-a ţinut seamă de faptul că, controlul funcţionării acestor instalaţii nu este centralizat şi că operatorii trebuie să supravegheze în permanenţă reacţiile care au loc în aceste aparate, ceea ce nu se poate face în condiţiile climaterice ale ţării noastre.

În problema reducerii volumului fizic al construcţiilor, trebuie arătat că la investiţiile din industria chimică construcţiile şi montajul au reprezentat circa 60% din valoarea lucrărilor, faţă de 20—25% în alte ţări. Ceea ce a fost mai greu de realizat în perioda 1948—1955, în condiţiile lipsei de experienţă în proiectare, a lipsei de documentaţie tehnică şi începutul de schimb de experienţă cu celelalte ţări, se poate face astăzi, cînd aceste condiţii sînt îndeplinite. În timp ce în anii trecuţi ponderea construcţiilor în totalul investiţiilor ajungea la procente însemnate (U.S.A.S. Năvodari 53,7%, instalaţia de decuprare de la Uzinele „Petre Poni" 43%, Uzina de sodă nr. 2 Govora 36% etc.) în proiectele mai noi procentul respectiv s-a redus simţitor (Fabrica de metanol de la Combinatul chimic „I. V. Stalin" 15,1%, Uzina de anvelope de la Popeşti-Leordeni 17,5%, Fabrica de negru de fum de la Copşa Mică 18,6%, etc.). Trebuie menţionat că aceste cifre sînt inferioare chiar şi celor indicate în literatura de specialitate, care indică unele proporţii ale construcţiilor faţă de totalul investiţiilor : 34—38% la uzinele chimice organice şi anorganice, 32—35% la uzinele de prelucrare a cauciucului.

Ca urmare a indicaţiilor plenarei C.C. al P.M.R. din decembrie 1959, o importanţă deosebită se acordă montării instalaţiilor în aer liber. Astfel, pentru lucrările de investiţii ce urmează a se efectua în viitor, M.I.P.C. a elaborat normative departamentale, care prevăd în mod obligatoriu amplasarea în aer liber a unor utilaje ca : agregate pentru spălarea gazelor, turnuri-scrubere, unele coloane de sinteză, cuptoare diverse etc.

Aplicarea acestor indicaţii a dus la reducerea cu peste 26 000 000 lei a costului investiţiilor de la centrala termoelectrică de la Uzina de anvelope Popeşti-Leordeni prin amplasarea cazanelor în aer liber şi a grupurilor generatoare în construcţii uşoare. De asemenea, la instalaţia de fire şi fibre polinitril-acrilice (rolan) de la Săvineşti cea mai mare parte a utilajelor este amplasată în aer liber, volumul de construcţii reprezentînd numai 11% din valoarea totală a investiţiilor.

Cazuri asemănătoare mai sînt şi la fabricile de amoniac, de la Combinatele chimice din Făgăraş şi Oraşul Victoria, instalaţia de caprolactamă de la Săvineşti, centrala termoelectrică de la Roznov etc.

Micşorarea ponderii construcţiilor în costul total al investiţiilor se poate obţine şi prin gruparea cît mai compactă a clădirilor, pentru a reduce suprafaţa amenajată şi a scurta reţelele de folosinţă generală

de aburi, apă, aer etc. Este de menţionat faptul că economisirea instalaţiilor de încălzire şi ventilaţie reprezintă, pe lîngă o importantă economie de investiţii, şi o reducere sensibilă a cheltuielilor anuale de exploatare. Ţinînd seamă de faptul că, în general, în industria chimică există emanaţii de gaze toxice, explozive şi inflamabile, instalaţiile de ventilaţii sînt foarte costisitoare şi cer un consum de energie ce se ridică la milioane de lei anual.

La Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov, linia de amoniac a fost proiectată iniţial în şase secţii formînd construcţii separate, legate prin reţele de conducte tehnologice şi dotate cu birouri şi grupuri sociale. Ulterior, aceste secţii au fost comasate într-un corp unificat cu un singur grup social, reducîndu-se mult reţelele tehnologice şi numărul de muncitori, iar economia realizată a fost de circa 25 000 000 lei. De asemenea, comasarea diferitelor secţii de producţie şi deservire într-o clădire unică, ceea ce permite mecanizarea, automatizarea sau controlul centralizat al procesului de producţie, duce la reduceri importante ale volumului investiţiilor.

Prin respectarea acestui principiu s-a ajuns ca la Uzina de anvelope de la Popeşti-Leordeni ponderea construcţiilor în totalul investiţiilor să fie de numai 17,5%, realizîndu-se o economie de peste 25 000 000 lei.

Economii importante la lucrările de investiţii se pot obţine prin cooperarea strînsă între unităţile industriale din cadrul M.I.P.C. şi cele aparţinînd altor ministere. Un exemplu pozitiv îl prezintă Complexul de industrializare a lemnului de la Suceava, unde unităţi aparţinînd M.I.P.C., Ministerului Economiei Forestiere şi Ministerului Industriei Grele, folosesc în comun nu numai utilităţile dar şi construcţiile neindustriale.

O reducere a costului construcţiilor se poate realiza şi prin proiectarea unor clădiri industriale just calculate din punct de vedere al rezistenţei şi durabilităţii în timp, în raport cu durata de exploatare a investiţiilor industriale, evitîndu-se exagerările care au avut loc în unele cazuri. Progresele ce se realizează în tehnologia producţiei în unele ramuri sînt atît de rapide şi radicale, încît de multe ori noile utilaje nu mai pot fi amplasate în construcţiile în care se găsesc utilajele uzate din punct de vedere moral. Pentru industria chimică trebuie adoptate soluţii constructive cu elemente uşoare, demontabile, cu o durată de existenţă cît mai apropiată de durata de exploatare a utilajului, obţinîndu-se o reducere importantă a costului şi duratei de execuţie a lucrărilor.

Folosirea prefabricatelor şi a materialelor de construcţii moderne constituie, de asemenea, un mijloc pentru reducerea cheltuielilor de construcţii. În anul 1959 M.I.P.C. a folosit prefabricate numai în proporţie de 8,6% din cantitatea totală de beton, faţă de circa 16% realizat în 1958. Se menţionează că în U.R.S.S. prefabricatele sînt folosite în construcţiile industriale în proporţie pînă la circa 80%. Experienţa arată că în cazul construcţiilor industriale, folosirea prefabricatelor este mai economică, permiţînd un nivel ridicat de industrializare a construcţiilor şi scurtarea simţitoare a duratei de execuţie.

Folosirea materialelor noi, cum sînt blocurile din beton de zgură, cărămizile cu goluri, sticla spongioasă, plăcile de beton celular autoclavizat, fermele din lemn lamelar stratificat etc., contribuie la reducerea greutăţii construcţiilor, la creşterea productivităţii muncii constructorului şi permit micşorarea consumului de alte materiale ajutătoare. Blocurile din beton de zgură sînt mai uşoare cu 15% decît cele şapte cărămizi echivalente, reduc cu 65—70% consumul de mortar şi asigură zidarilor o productivitate de trei ori mai mare decît în cazul zidăriei de cărămidă. Nu se acordă încă suficientă atenţie nici producerii şi folosirii materialelor din mase plastice, pentru care încă nu s-au stabilit nici condiţiile, nici normativele şi sursele de aprovizionare care să permită proiectanţilor şi constructorilor trecerea la o masivă introducere a acestora în execuţia construcţiilor industriale.

O problemă importantă o constituie eliminarea tencuielilor exterioare şi a placării faţadelor cu cărămidă aparentă, care sînt soluţii scumpe faţă de folosirea cărămizilor dublu presate. De exemplu, la Combinatul de cauciuc Borzeşti, soluţia cu cărămizi dublu presate ar reduce costul poziţiei respective cu circa 2 000 000 lei. În această direcţie un ajutor important l-ar putea da sectorul materialelor de construcţii, care ar trebui să profileze unele fabrici pe producţia de cărămizi dublu presate.

Mai contribuie la folosirea raţională a fondurilor de investiţii reducerea consumurilor de materiale printr-o mai bună gospodărire a acestora, înlăturarea risipei şi micşorarea pierderilor. De exemplu, s-a constatat că la unele şantiere ale M.I.P.C. consumul de cherestea şi lemn rotund s-a ridicat la circa 90 m^3/1 000 000 lei construcţii şi montaje, iar la alte şantiere cu caracter similar, consumul a fost de numai 30 m^3/1 000 000 lei, folosindu-se în mare măsură schele metalice în locul celor de lemn.

O sursă permanentă de scumpire a investiţiilor este folosirea unor dimensiuni de laminate şi în special conducte mai mari decît cele necesare şi prevăzute în proiecte. Unele unităţi ale Ministerului Industriei Grele nu acordă sprijinul necesar marilor şantiere prin livrarea materialelor respective la dimensiunile cerute. Din această cauză, de exemplu, în anul 1959, din diferenţele de greutate consumate în plus la laminate faţă de dimensiunile prevăzute în proiecte, s-au scumpit investiţiile în sectorul chimic cu cîteva milioane lei. De exemplu, la estacadele de la combinatele chimice de la Borzeşti s-au cheltuit peste deviz circa 1 000 000 lei prin folosirea de conducte cu pereţi mai groşi.

Sporirea eficacităţii economice a unei investiţii se realizează şi prin grăbirea ritmului de execuţie, prin concentrarea mijloacelor materiale şi băneşti pentru terminarea la timp a lucrărilor. Accelerarea dării în funcţiune a noilor capacităţi de producţie are ca efect creşterea volumului de produse necesare economiei naţionale, contribuie la mărirea exportului şi la eliminarea unor importuri dezavantajoase. Un calcul făcut într-un material sovetic de specialitate arată că, la o perioadă identică de timp, compararea a două variante ale aceleiaşi investiţii, una eşalonată pe doi ani, cealaltă pe patru ani, dă o diferenţă de 80 unităţi (25%), în ce priveşte rentabilitatea, în favoarea primei variante.

În acelaşi timp, reducerea duratei de execuţie a lucrărilor contribuie la scăderea costurilor respective, deoarece cheltuielile ca regie, amortizarea instalaţiilor, chiria utilajelor de construcţie etc. sînt proporţionale cu durata execuţiei. Pentru fiecare lună ce depăşeşte durata normală a execuţiei, cheltuielile se măresc la construcţiile industriale cu 2—2,5%.

Cu toate aceste avantaje ale unei execuţii cît mai scurte, durata unor lucrări s-a prelungit foarte mult din cauza unei orientări greşite în eşalonarea investiţiilor.

La proiectarea unităţilor noi, s-a ţinut seamă de lipsurile survenite, efectuîndu-se o eşalonare mai raţională. De exemplu, dezvoltarea Uzinei de superfosfaţi şi acid sulfuric Năvodari, pînă la o capacitate de trei ori mai mare decît cea actuală, s-a prevăzut a se executa în 2 ani, deci cu 5—6 ani mai puţin decît prima etapă.

Prelungirea duratei de execuţie s-a datorat unor factori, dintre care menţionăm :

— În loc de a se pune accentul pe cîteva lucrări mai importante asupra cărora să se desfăşoare principalul efort în asigurarea cu fonduri, proiecte, utilaje şi capacitate de construcţii, acestea au fost împărţite pe prea multe lucrări, cu planificări anuale mici, care n-au permis execuţia simultană a tuturor obiectivelor care condiţionau darea în funcţiune. Constructorul, în loc de a avea numai cîteva şantiere mari, unde să-şi desfăşoare toate forţele de muncă, le-a împărţit pe un număr mare de lucrări, ducînd astfel lipsă de braţe calificate, de utilaje de construcţie etc., dispersarea pe multe şantiere împiedecînd şi o mecanizare mai avansată a lucrărilor de construcţie.

— Documentaţia tehnică s-a predat adeseori cu întîrzieri mari, în majoritatea cazurilor fracţionat, pe portiuni de obiective. ceea ce a lipsit constructorul de posibilitatea de a avea o vedere de ansamblu a lucrărilor şi de a-şi organiza munca corespunzător cu volumul construcţiilor pe care urma să le execute. Nu puţine au fost cazurile cînd documentaţia pentru fundaţia unei hale s-a predat după începerea săpăturilor respective.

În alte cazuri, multe greutăţi sînt provocate de faptul că graficile de proiectare prevăd, ca termene de predare a proiectelor, date foarte apropiate de cele cînd constructorul trebuie să înceapă efectiv execuţia. Desigur că în aceste condiţii, constructorul nu-şi poate pregăti o aprovizionare corespunzătoare cu materiale. o bună organizare a muncii, folosirea unor mijloace mecanizate etc.

Mai mult, deseori nici aceste termene nu au fost respectate. unele proiecte importante fiind predate cu întîrziere. De exemplu, la instalaţia pilot rolan, o mare parte din proiectele esenţiale au fost predate cu 6—9 luni întîrziere faţă de termenele din grafice, ajungînd pe şantier luni de zile după trecerea termenului de intrare în funcţiune planificat. La Uzinele chimice Rîşnov, proiectele pentru centrala termică şi gazometrul de acetilenă s-au predat cu întîrzieri de circa 120 zile.

Avizarea proiectelor are o deosebită importanţă, putînd permite o verificare a soluţiilor adoptate şi determinînd. în multe cazuri, economii substanţiale şi evitarea unor greşeli. Cu toate acestea, metodologia de avizare actuală este încă greoaie şi duce de multe ori la întîrzieri mari în începerea execuţiei. În foarte multe cazuri, avizarea studiilor tehnico-economice şi a sarcinilor de proiectare a durat mult mai mult decît proiectarea lucrării respective.

După cum se ştie, proiectele trebuie să fie avizate în primul rînd de organele ministerului beneficiar, iar apoi de organele de specialitate ale guvernului : C.S.P. şi C.S.C.A.S. Avizarea în cadrul M.I.P.C. a durat de multe ori un timp nepermis de mare. Direcţia generală a industriei chimice organice, de exemplu, a avizat proiectul instalaţiei de acid I şi Tobias de la fabrica Colorom, după 84 zile. Proiectul instalaţiei de fenol-acetonă de la Borzeşti a fost avizat de întreprindere după 100 zile, de direcţia generală după 90 zile şi de C.T.St. după 63 zile. Şi astfel de cazuri sînt numeroase.

Avizarea în cadrul celorlalte organe amintite durează, de asemenea, timp îndelungat, fie din cauza aglomerării acestora cu numeroase proiecte trimise la avizare, fie din cauza adîncirii insuficiente a unor probleme de către proiectanţi, ceea ce necesită studii suplimentare. reveniri, completări etc., în final, toate acestea contribuind la întîrzieri în executarea lucrărilor de investiţii. În plus, actuala metodologie nu implică o avizare pe parcurs a lucrării, astfel că mai sînt cazuri cînd un proiect este avizat nefavorabil şi trebuie refăcut, deşi o avizare prealabilă a soluţiilor preconizate ar fi putut evita acest lucru. Un alt aspect legat de avizare este acela că nu s-au delimitat precis punctele de vedere din care trebuia să-şi dea avizul forul respectiv, întîmplîndu-se ca C S C.A.S. să ceară diverse lămuriri şi să facă recomandări privind tehnologia adoptată pentru fabricaţie în viitoarea unitate, iar C.S.P. să analizeze în detaliu soluţiile constructive prevăzute.

Reglementarea printr-un act normativ, a cărui întocmire este în curs, a modului de avizare va contribui la scurtarea timpului necesar avizărilor şi predării documentaţiei tehnice către constructor.

De asemenea, măsurile luate pentru concentrarea resurselor financiare şi materiale spre obiectivele cele mai importante crează condiţiile pentru reducerea duratei de execuţie şi a costului lucrărilor. În privinţa aceasta. Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. prevăd că termenul de intrare în funcţiune a primelor capacităţi de producţie ale întreprinderilor noi nu trebuie să depăşească doi ani de la deschiderea şantierului. De asemenea. în construcţiile industriale costul lucrărilor va trebui să fie redus cu 20—25% faţă de anul 1959 prin îmbunătăţirea proiectării. folosirea unor soluţii constructive raţionale, amplasarea în aer liber a unor agregate şi instalaţii etc.

*

Desigur că materialul de faţă nu a epuizat problema îmbunătăţirii metodelor de lucru, privind buna utilizare a fondurilor de investiţii în sectorul chimic, el constituind doar o ilustrare, prin cîteva exemple, a deficientelor existente şi a posibilităţilor mari aflate în faţa proiectanţilor şi constructorilor.

Faţă de măreţele perspective deschise în faţa poporului nostru de Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. şi de investiţiile alocate dezvoltării sectorului chimic cu o pondere importantă în planul de industrializare socialistă a ţării noastre, este datoria proiectanţilor, constructorilor şi celorlalţi oameni ai muncii, care concură la îndeplinirea acestor investiţii, să contribuie la obţinerea unei eficacităţi optime şi în minimum de timp a noilor lucrări de investiţii pentru industria chimică.

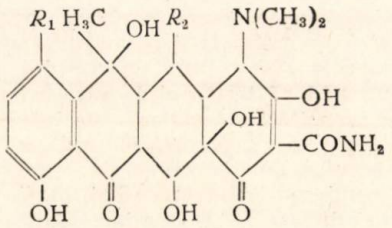
STUDIUL UNOR PARAMETRI AI PROCESULUI DE OBȚINERE A COMPLEXULUI CALCIC DE CLORTETRACICLINĂ (AUREOCICLINĂ)

W. H. Untermann, Evghenia Ursescu și V. Sîrbu

Una dintre metodele folosite la extracția clortetraciclinei se bazează pe precipitarea antibioticului din soluția nativă sub formă de complex calcic. Ionii de calciu necesari se găsesc în soluția nativă, provenind atît din compoziția mediului de cultură, cît și din apa folosită. Complexul calcic se formează la ridicarea *p*H-ului soluției native.

Nu s-a publicat încă un studiu fizico-chimic al complexului calcic al clortetraciclinei, izolat din soluție nativă. Au fost studiați însă complecși metalici ai tetraciclinelor pure, formați ca urmare a unor fenomene de chelatare [1,6].

Într-adevăr, caracterul polar și polifuncțional al tetraciclinelor explică tendința lor de complexare cu ionii metalici. În cazul complecșilor metalici ai tetraciclinelor din soluțiile native este mult mai greu a defini structura lor. Acest lucru se datorește pe de o parte prezenței în soluția nativă a unor produși secundari de biosinteză, capabili să complexeze ei înșiși, iar pe altă parte prezenței simultane a mai multor specii de ioni metalici.



$R_1 = Cl$, $R_2 = H$ Clortetracilcină

$R_1 = R_2 = H$ Tetraciclină

$R_1 = H$, $R_2 = OH$ Oxitetraciclină

Structura complecșilor care se formează depinde, desigur, de condițiile de lucru (concentrația ionilor metalici, pH etc.). Probabil că în prezența unui exces de ioni de calciu, se formează ca și în cazul complexului clortetraciclină-Mg [2], un amestec de complecși aflați în echilibru.

Partea experimentală

Pentru a preciza condițiile optime necesare obținerii, cu randamente bune, a unui complex calcic corespunzător, s-a făcut un studiu pentru a preciza următorii parametri :

1) *p*H-ul optim de acidulare a lichidului de cultură ;

2) influența *p*H-ului asupra stabilității clortetraciclinei din soluția nativă ;

3) *p*H-ul optim la precipitarea complexului calcic.

1. *Acidularea lichidului de fermentație.* După terminarea procesului de fermentație, lichidul de cultură se acidulează, ușurînd difuzia antibioticului în soluție. Prin acidulare cu HCl concentrat (tehnic) și separarea de miceliu după 30 min de agitare, s-au obținut soluții native cu concentrații diferite de antibiotic (tabela 1). Valorile diferite obținute se explică prin faptul că o acidulare insuficientă aduce după sine pierderi de antibiotic, printr-o difuzie incompletă a antibioticului în soluție.

Tabela 1

VARIAȚIA ANTIBIOTICULUI DIN SOLUȚIA NATIVĂ, ÎN FUNCȚIE DE *p*H

*p*H	Clortetraciclină (U/ml)	Creștere la %
2,5	840	0
2,2	840	0
2,0	900	7,14
1,8	940	11,9
1,5	950	13,1

Concentrația clortetraciclinei a fost determinată în toate cazurile prin metoda Levine [4] modificată.

Din aceste probe considerăm că *p*H-ul optim de acidulare este 1,8, deoarece prin scăderea *p*H-ului de la 1,8 la 1,5 nu se înregistrează o creștere apreciabilă a concentrației. În plus, *p*H-ul prea acid ar putea produce o inactivare parțială a antibioticului. Această valoare determinată de autori este apropiată de aceea recomandată și în literatură (*p*H aproximativ 2,0) [7].

2. *Influența p*H*-ului asupra stabilității clortetraciclinei din soluția nativă.* La ridicarea *p*H-ului soluției native, o parte din antibiotic precipită sub forma de complex calcic. Din această cauză, determinarea gradului de inactivare a clortetraciclinei din soluția nativă sub acțiunea *p*H-ului, este dificilă.

Pentru a preveni un fenomen asemănător (precipitarea complexului clortetraciclină-Mg), Doskocil [2] a folosit soluții diluate

(0,01 *M*) de clortetraciclină pentru titrare. De asemenea, Yao-Tseng-Huang şi colaboratorii [3] şi Piniajko au folosit soluţii foarte diluate în cercetările lor asupra stabilităţii clortetraciclinei.

În experienţele făcute s-a recurs la determinarea gradului de inactivare a clortetraciclinei rămasă în soluţie, după filtrarea complexului calcic. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

INFLUENŢA *p*H-ULUI ASUPRA STABILITĂŢII CLORTETRACICLINEI

*p*H	Ore de contact				
	2	3	4	5	6
	Gradul de inactivare (%)				
7,0	4	9	13	18	25
7,3	11	19	21	23	26
7,6	13	22	23	24	28
7,8	16	25	28	32	37

Din aceste date rezultă că gradul de inactivare creşte cu *p*H-ul şi cu durata de contact cu mediul alcalin, fără a exista însă un raport strict definit. Astfel, de exemplu, ridicînd *p*H-ul de la 7,0 la 7,3 după 3 ore de contact gradul de inactivare creşte cu 10% (de la 9 la 19%). Ridicînd *p*H-ul cu aceeaşi valoare (0,3 unităţi, de la 7,3 la 7,6) se constată o creştere a inactivării de numai 3% (de la 19 la 22%). În general se constată o inactivare mai accentuată în primele 2—3 ore de contact, după care inactivarea decurge mai lent.

Rezultatele obţinute sînt mai mici decît datele din literatură referitoare la inactivarea clortetraciclinei pure. Această diferenţă se datoreşte prezenţei celorlalte tetracicline, care se biosintetizează simultan în cantităţi mici, si care sînt mai stabile în mediul alcalin decît clortetraciclina.

3. *Determinarea condiţiilor optime de precipitare a clortetraciclinei sub formă de complex calcic.* Pentru a obţine un complex calcic cu un conţinut ridicat de clortetraciclină de culoare deschisă, care să poată fi uşor prelucrat în continuarea procesului tehnologic, s-au studiat următoarele aspecte :

a) *p*H-ul optim la complexare S-au efectuat probe de precipitare a clortetraciclinei din soluţia nativă provenită din cîteva şarje industriale, sub formă de complex calcic, la diferite *p*H-uri, între 6,8 şi 7,8. Agentul alcalinizant folosit a fost Na_2CO_3 (soluţie 17%). După atingerea *p*H-ului dorit şi agitare timp de 15 min, complexul a fost separat de apele mume prin filtrare la vid. După spălare cu apă şi esorare, complexul a fost uscat în vid (50—60°C, presiunea remanentă 100—150 mm Hg). In funcţie de concentraţia soluţiei native şi de *p*H, randamentul, concentraţia cît şi aspectul complexului obţinut au fost diferite (tabela 3).

Tabela 3

REZULTATELE PRECIPITĂRII LA DIFERITE *p*H-URI A CLORTETRACICLINEI SUB FORMĂ DE COMPLEX CALCIC

Nr. şarjei	*p*H	Conc. iniţială		Ape mume, U/ml	Complex calcic		Randament, %	Culoarea complexului obţinut
		ml	U/ml.		Greutate (g)	Concentraţie (U/mg)		
77	6,8	1 000	800	200	1,53	364	69,6	negru
	7,0	1 000	800	185	1,57	378	74,2	brun
	7,3	1 000	800	110	1,5	327	67,4	brun
	7,6	1 000	800	90	2,2	262	72,0	slab brun
	7,8	1 000	800	80	3,85	120	57,5	galben
79	6,8	2 000	300	120	1,1	205	37	brun
	7,0	2 000	300	90	1,7	165	47	slab brun
	7,3	2 000	300	50	2,9	132	62	slab brun
	7,6	2 000	300	40	5,8	65	63	cenuşiu
	7,8	2 000	300	25	9,0	45	68	galben
85	6,8	4 000	1 200	180	13,2	260	71,5	brun
	7,0	4 000	1 200	150	14,8	241	74	slab galben
	7,6	4 000	1 200	80	16,5	221	76	galben

Complexul obţinut la *p*H coborît este de culoare închisă, antibioticul extrăgîndu-se greu în metanol. Odată cu ridicarea *p*H-ului, culoarea complecşilor devine mai deschisă, randamentul creşte, deşi conţinutul de antibiotic din complecşi este mai mic (din cauza precipitării concomitente a unei cantităţi din ce în ce mai mari de balast mineral). Capacitatea de extracţie a clortetraciclinei din aceşti complecşi creşte simţitor.

Pe baza datelor obţinute, se consideră că domeniul de *p*H optim este 7,2—7,6, în funcţie de concentraţia soluţiei native. Astfel, la concentraţii de peste 500 U/ml, se va lucra pe *p*H 7,4—7,6, iar sub 500 U/ml, *p*H-ul va fi cuprins între 7,2—7,4.

W. Sobiczewski şi colaboratorii [7] precipită complexul calcic al clortetraciclinei la *p*H 8,0—8,5, deşi continutul antibioticului din apele mume (95 U/ml) nu este mai scăzut decît în cazul nostru. Ridicarea excesivă a *p*H-ului duce la obţinerea unor complecsi cu un conţinut scăzut de antibiotic, pe lîngă faptul că măreşte pericolul de inactivare.

b) Inactivarea clortetraciclinei din complex, în timp, în funcţie de *p*H. Complecşii obţinuţi la diferite *p*H-uri au fost mentinuţi la *p*H-ul de precipitare timp de 24 ore la temperatura camerei. Periodic,

s-au luat probe pentru determinarea conținutului de antibiotic. Gradul de inactivare (tabela 4) a fost calculat procentual.

Tabela 4

SCĂDEREA CONCENTRAȚIEI CLORTETRACICLINEI DIN COMPLEXUL CALCIC MENȚINUT ÎN MEDIUL ALCALIN

Nr.	pH	Durata (ore)				
		1	2	3	20	24
1	7,2	4	10,7	16	26	37
2	7,4	6,7	11	23	29	37
3	7,6	8	14,2	25,5	34	40
4	7,8	8,43	15,8	28,6	35	43

Din aceste date rezultă că prin șederea în mediul alcalin, antibioticul din complex se distruge parțial. Inactivarea crește cu ridicarea *p*H-ului și cu durata de contact, însă, ca și în cazul clortetraciclinei din soluție, nu există un raport strict determinat. Pierderile de antibiotic din complex sînt mai mici decît în soluția nativă.

Deoarece procesul de inactivare a clortetraciclinei din complex începe chiar în primele ore, rezultă că în scopul obținerii unui randament ridicat, complexul obținut trebuie separat de apele mume într-un timp cît mai scurt. În plus, după fiecare filtrare, complexul trebuie spălat cu apă (solubilitatea în apă a clortetraciclinei din complex fiind foarte mică), pentru îndepărtarea alcalinității.

Concluzii

1) *p*H-ul optim la acidularea lichidului de fermentație este 1,8.

2) Inactivarea clortetraciclinei din soluția nativă crește cu *p*H-ul și cu durata de contact, cu mediul alcalin, gradul de inactivare fiind mai mic decît acela al soluțiilor antibioticului pur. Clortetraciclina din complexul calcis este mai rezistentă la acțiunea *p*H-ului decît antibioticul din soluția nativă.

3) Precipitarea complexului calcic trebuie făcută între *p*H 7,2-7,6 — în funcție de conținutul de clortetraciclină din soluția nativă.

4) Pentru a preveni inactivarea parțială a antibioticului din complex, durata filtrării complexului trebuie redusă pe cît posibil. Pentru același motiv, complexul obținut trebuie spălat cu apă pînă la neutralitate.

BIBLIOGRAFIE

1. Albert A. și Rees C. W., Nature *175*, 3, p. 433—434, 1956.
2. Doskocil J., Collection Czechoslov. Chem. Commum. *21*, p. 1 513—1 520, 1956.
3. Yao-Tseng-Huang și a., Acta Chim. Sinica *22*, p. 85—92, 1956. Ref. Chem. Abstr. 52 4927 f, 1958.
4. Levine J., J. Am. Pharm. Assoc. *38*, 473, 1949.
5. Piniajko I. R. M., Antibiotiki *III*, 2, p. 94—99, 1958.
6. Sakaguchi T. ș. a. Pharm. Bul. *3*, 3. p. 147, 1955 ibidem, *6*, I, p. 1—9, 1958.
7. Sobiczewski W. ș. a., Med. Dosv. i Mikrobiol. *XI*, 1, p. 71—75, 1959.

Fabrica de antibiotice Iași

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

UN NOU PRODUS ÎN VALORIFICAREA GAZELOR CU TETRAFLUORURA DE SILICIU

Ing. N. Popescu, ing. Alex. Vieru și ing. Ruth Lörincz

În procesul de formare a superfosfatului, o parte a fluorului conținut în materia primă se degajă. În cazul folosirii concentratului de apatită, care conține 3,12% fluor, cantitatea separată în fază gazoasă reprezintă în medie 40% la amestecarea și coacerea în cameră, în raport cu cel inițial.

Compușii de fluor se găsesc în fază gazoasă sub formă de SiF_4 (tetrafluorura de siliciu) sau sub formă de ceață de H_2SiF_6 (acid fluorosilicic), fiind supuși aspirației cu ajutorul ventilatoarelor din instalația unde se produc. Dată fiind cantitatea mare de aer ce trece prin aparate, concentrația fluorului din gazele care se degajă din malaxor și din camere, nu este mai mare de 15—35 g/m³. Aceste gaze sînt îndreptate spre instalația de absorbție pentru reținerea fluorului conținut în ele.

Gazele fluorhidrice, care intră în faza de absorbție, trebuie să aibă o temperatură minimă de 65°C, deoarece la o temperatură mai

scăzută, SiF_4 este hidrolizată de vaporii de apă din gaze conform reacției :

$$3\,SiF_4 + 4H_2O \longrightarrow 2\,H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot 2\,H_2O,$$

iar acidul silicic care se separă sub formă de gel se depune pe conducta de gaz sub formă de nămol îmbibat cu acid fluorosilicic, ceea ce determină necesitatea curățării dese a conductelor de gaze.

Absorbția tetrafluorurei de siliciu (SiF_4) din gaze se face în camere și turnuri goale sau compartimentate. Prin acestea, gazele trec succesiv, fiind spălate cu apă care se transformă într-o soluție diluată de acid fluorosilicic de concentrație 8—11% H_2SiF_6.

Acidul fluorosilicic obținut, împreună cu nămolul de acid silicic, se pompează în rezervoare în vederea prelucrării ulterioare, pentru obținerea fluorosilicatului de sodiu. Fluorosilicatul de sodiu are însă o aplicație limitată în tehnică și agricultură.

Folosind experiența uzinelor de superfosfați din U.R.S.S., un colectiv de ingineri din cadrul secției noastre de superfosfat a trecut chiar din primele luni de fabricație ale anului 1959 la studierea și aplicarea condițiilor de obținere și valorificare a SiO_2 tehnic, produs nou în țara noastră.

Din gelul silicic, format în condițiile de mai sus, se poate obține așa numitul produs „funinginea albă" analog cu negrul de fum folosit în industria cauciucului.

Înainte de a se examina utilitatea și domeniile destul de variate de folosire a produsului, trebuie să arătăm că prin condițiile hidrolizei ionului complex $(SiF_6)^{2-}$ se imprimă produsului un înalt grad de dispersie, cu o finețe cuprinsă între 0,01 și 0,1 μ, ceea ce-l situează printre produsele tehnice dintre cele mai căutate în comerț, fiind un produs menit să înlocuiască negrul de fum obținut din gaze naturale, avînd proprietăți puternic active de folosire în industria cauciucului.

Deși folosirea gelului de silice este foarte restrînsă, totuși el poate fi întrebuințat în anumite domenii ca și cărbunele activ sau gelul de alumină activă. Sînt frecvente sortimentele mixte adsorbante ca : silicarbonul, carbosilicagelul alcătuit din cărbune activ cu anumite cantități de silice coloidală.

Pentru a se imprima gelului silicic, obținut în prelucrarea gazelor fluorhidrice, condiții de calitate corespunzătoare domeniilor diverse de folosire, este oportun, în primul rînd, a se cunoaște prin analogie, condițiile tehnologice prescrise pentru produsul cel mai corespunzător și calitățile pe care acesta trebuie să le întrunească.

Principiul de obținere a gelului de silice este foarte simplu și constă într-o hidroliză a silicatului alcalin solubil cu acizi minerali, de obicei acid sulfuric.

Practica conducerii hidrolizei este mult mai grea. Pentru ca produsul finit să prezinte calități constante, sînt necesare date asupra concentrației și proporțiilor limită ale soluțiilor utilizate, ordinea și viteza de amestec a reactanților, condiții de agregare și temperatura de agitare și controlul în mod continuu și comparativ al produsului finit obținut. Spălarea gelului format este o problemă anevoioasă și are nevoie de timp.

În procedeele moderne de spălare se obișnuiește ca gelul să se depună la presiune, la care cea mai mare cantitate de apă (95%) se elimină prin presare, obținîndu-se un produs consistent. Acest produs presat se pretează mai ușor la spălare față de gelul dispers, fiind uscat apoi la 200°C.

Formarea diverselor structuri ale produsului este influențată de stabilirea pH-ului, atît la hidroliză cît și la spălare. Conducerea spălării în medii acide, neutre sau alcaline, dă naștere unui gel cu porozitate mică, mijlocie sau mare. Aceste trei sorturi se pot deosebi prin greutatea volumetrică și domeniile de utilizare.

Tetrafluorura de siliciu constituie punctul de plecare deoarece apare ca produs de bază în gazele din fabricarea superfosfatului. Sînt indicate o serie de patente potrivit cărora, printr-o hidroliză termică în faza gazoasă într-o instalație analogă obținerii negrului de fum, apare un hidroxid de siliciu de înaltă dispersie, puternic activ.

În instalațiile de superfosfat se obține silice coloidală din :

— șlamul de la decantarea acidului fluorosilicic ;

— gelul obținut la trecerea fluosilicaților în fluoruri, exemplificată prin faza fluorurii de amoniu.

Șlamul de la decantarea acidului fluorosilicic conține o mare cantitate de apă cuprinzînd acid fluosilicic sau fluoruri și fluorosilicați solubili. Dacă se spală șlamul, se obține un produs cu conținut redus de fluor. Șlamul spălat formează prin ardere în cuptoare rotative sau cu mufă, după uscare la 250—300°C, un SiO_2 pulverulent extrem de valoros, a cărui puritate în condiții optime de spălare poate atinge 99%.

Materialul dezintegrat în colergang, valț sau moară cu bile, conduce la o greutate specifică foarte mică : 80—100 g/l.

Produsul se poate obține și sub formă aglomerată, bulgări folosiți ca mijloc de filtrare, ca material de umplutură absorbant sau material izolant.

Primele încercări efectuate în cadrul uzinelor noastre au confirmat posibilități multiple de valorificare a acestui produs prețios.

Ca primă fază, este necesară filtrarea acidului fluorosilicic 10% trecînd toată cantitatea

de acid printr-un filtru nuce, folosind instalaţia existentă de producere a vidului.

În vederea dimensionării instalaţiei de filtrare, s-au făcut încercări pe un filtru nuce experimental, cu suprafaţa de filtrare de 0,1 m^2 la diferite depresiuni, obţinîndu-se rezultate care au condus la concluzia că pentru filtrarea debitului de 2,135 m^3/h de acid fluorosilicic (s-a luat la bază capacitatea instalaţiei actuale de superfosfat) este nevoie de două filtre nuce cu cîte 3,25 m^2, considerînd că un ciclu de filtrare durează 20 min, iar pentru evacuarea şi spălarea filtrului rămîn la dispoziţie tot 20 min. Astfel cele două filtre pot lucra alternativ.

La filtrarea acidului fluorosilicic pe filtru nuce, faza solidă reperată este compusă aproape exclusiv din SiO_2 semicoloidal, care rezultă din reacţia de absorbţie a SiF_4 cu apă în instalaţia de absorbţie şi o cantitate neînsemnată de apatită nedescompusă, săruri de calciu antrenate de gazele de fluor din amestecător şi cameră şi acid fluorosilicic reţinut de gelul filtrat. Pentru reducerea acidităţii absorbite de gelul de silice, se spală cu apă de trei ori precipitatul pe filtrul nuce, obţinîndu-se astfel o reducere a acidităţii (exprimată în % F) de la 4—5% la 2—2,5%.

Precipitatul spălat este supus uscării, pentru care s-au făcut de asemenea multe încercări, întrucît în afară de pierderea umidităţii s-a urmărit scăderea acidităţii şi creşterea conţinutului în SiO_2. Astfel, s-a stabilit că o uscare la temperatura de 250-300°C şi o durată de circa trei ore asigură un produs cu umiditate sub 1%, aciditatea exprimată în % F sub 1% şi conţinutul în SiO_2 peste 90%.

În cadrul unităţii de la Năvodari s-au asigurat, în instalaţia existentă pentru fluorosilicatul de sodiu, toate condiţiile pentru producerea SiO_2 tehnic, cu excepţia alegerii tipului de uscător care să corespundă parametrilor arătaţi mai sus.

Capacitatea de prelucrare a instalaţiei este calculată pentru fabricarea anuală a circa 600 t SiO_2 tehnic, valorificînd în întregime gelul rezultat în acidul fluorosilicic — care nu avea nici o întrebuinţare.

Din datele fizico-chimice reies caracteristicile apropiate ale gelului silicic, „Supersil", de cele ale silicei coloidale. Cu toate acestea, condiţiile vor trebui încă ameliorate.

Cîteva din variatele domenii de folosire pot scoate în evidenţă valoarea tehnică şi comercială a acestui produs.

În industria cauciucului, articolele de cauciuc pretenţioase solicită substanţe de umplutură foarte active.

Negrul de fum se pretează bine la aceste utilizări însă are inconvenientul că înnegreşte masa; folosind silicea coloidală cu umplutură în cantităţi mici pentru produse vulcanizate, cu rezistenţă mecanică, se poate obţine o gamă de culori preferate. Spre deosebire de produsele care au ca substanţă de umplutură activă negrul de fum, la aceeaşi rezistenţă şi tărie, produsele care folosesc silice coloidală sînt mai elastice, dezvoltînd

Tabela 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE

Precizarea parametrului	SiO_2 coloidal	Solicitat la consum	Ultrasil import	Supersil U.S.A.S. Năvodari
1. Conţinut SiO_2% la substanţă uscată	99,7	90	87	90 – 95
2. Umiditate	0,2—2	5—6	5,89	1—5
3. Pierderi la calcinare	0,2—2	8	10,9	5 – 10
4. $Al_2O_3+Na_2O+$ $+MgO+CaO$	0,03	1	—	1—3
5. *p*H	3,6—4,2	7,1	5—6	2—3
6. Greutate volumetrică	40—120 g/l	150	142	150 – 300
7. Fineţea particulelor	15 mμ	20 μ	—	10^{-4} 10^{-5} cm

prin aceasta mai puţină căldură la eforturi dinamice.

În afară de aceasta, se poate imprima, atît cauciucului natural cît şi celui artificial o rezistenţă mai mare la rupere. Toată seria de produse de mare importanţă: garnituri, benzi de cauciuc, tălpi, valţuri textile şi pentru tipar, furtunuri, mantale de cabluri, pot folosi în condiţii tehnice şi economice superioare silicea coloidală ca umplutură activă.

Particulele extrem de fine de silice aduc înlesniri importante şi în industria lacurilor, vopselelor şi cernelurilor de tipar. Printr-un adaos de pînă la 1% suspensie silicioasă, se împiedică sedimentarea particulelor colorate sau a substanţelor cu greutate specifică mare, prin formarea unui sediment compact.

Acţiunea adaosului de silice coloidală în cernelurile de tipar contribuie la ameliorarea proprietăţilor tehnice de tipărire. În proporţie de numai 0,5—1% se ajunge la un timp de uscare mai rapid, culoarea nu pătrunde adînc în hîrtie, iar consistenţa şi stabilitatea la temperatură se îmbunătăţeşte. În cazul clorurii de polivinil adaosul silicei imprimă o ameliorare a condiţiilor de aspect, întărire şi viscozitate.

Adăugarea de 2—5% silice la răşinile poliesterice permite şi o folosire a răşinilor cu viscozitate mică, care lunecă la aşezarea înclinată sau verticală.

Proprietăţile de îngroşare ale silicei în combinaţii cu substanţele chimice creează domenii de utilizare şi în industria farmaceu-

tică şi cosmetică, unde este folosită ca material de îngroşare în alifii şi creme, stabilizator în emulsii, material de afînare şi suport pentru substanţe active cu un specific de industrie.

Astfel, în industria cleiurilor, un adaos de 2—4% SiO_2 conduce la o mărire a capacităţii de lipire şi o micşorare a caracterului de întindere a firelor.

Pentru prepararea unsorilor stabile la temperatură se pot folosi amestecuri de uleiuri minerale cu 10% silice coloidală pentru imprimarea condiţiilor de obţinere a unsorilor consistente stabile la temperatură.

Pulverizarea pulberilor de toate felurile, mai ales pentru substanţele care se macină greu, suprafaţa specifică mare cît şi absorbţia înaintată, contribuie la folosirea silicei ca suport pentru insecticide, mai cu seamă la prepararea D.D.T.-ului pentru a anihila proprietăţile acestuia de a aglomera masa.

La măcinarea D.D.T.-ului în mod normal se adaugă 50% talc ; prin folosirea silicei coloidale în proporţie de numai 10% şi 90% D.D.T. se îmbunătăţeşte măcinarea, se reduce timpul, se ameliorează condiţiile de depozitare şi împrăştiere prin prăfuire.

Produsul se foloseşte la întreţinerea pardoselelor, la lustruirea obiectelor lăcuite, automobile etc.

Cele expuse mai sus susţin eficacitatea valorificării unui deşeu în industria chimică, în tendinţa aplicării unei tehnologii de obţinere a produselor finite „fără reziduuri" sau deşeuri.

În concluzie, gelul silicic, a cărui recuperare nu este prevăzută în tehnologiile actuale de fabricaţie, poate constitui în fabricile de superfosfat o bază de plecare pentru un produs nou, cu mari posibilităţi de folosire tehnică şi comercială.

Produsul obţinut la U.S.A.S. Năvodari a fost propus spre omologare sub denumirea de „Supersil", simbolizînd proveniența în fabricarea superfosfatului şi componentul de bază — silicea coloidală.

LABORATOR

O NOUĂ METODĂ DE DETERMINARE VOLUMETRICĂ A CADMIULUI ÇA ATARE SAU ÎN PREZENŢA ALUMINIULUI ŞI A PLUMBULUI

I. Grecu, V. Handelsmann şi E. Curea

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase metode de determinare a cadmiului, prin metode chimice şi fizico-chimice. Astfel: Jellinek şi Krebs [11] precipită Cd^{2+} sub formă de Cd (OH), cu ajutorul unui exces de soluţie NaOH 0,1 *n* cu titru cunoscut şi retitrează excesul de NaOH cu H_2SO_4 0,1 *n*, în prezenţa Ag_2O ca indicator.

Fielkow şi Gorodisski [8] precipită Cd^{2+} sub formă de carbonat cu o soluţie de carbonat de amoniu; dizolvă precipitatul format într-un exces de soluţie titrată cu H_2SO_4 şi retitrează excesul de acid cu NaOH, în prezenţa metiloranjului ca indicator. Valentin [17] determină cadmiul iodometric după precipitarea cu arseniat de cadmiu.

Alţi autori precipită Cd^{2+} sub formă de CdS pe care o dozează iodometric [1, 3, 12], argentimetric [6] sau oxidimetric [7].

Denk şi Alt [4] ca şi P. Spacu [13] determină Cd^{2+} manganimetric, precipitînd Cd^{2+} sub formă de oxalat de cadmiu şi retitrînd excesul de oxalat cu o soluţie de $KMnO_4$.

Gh. Spacu şi M. Kuras [14] precipită Cd^{2+} ca $[Cd(Py)] (SCN)_2$, combinaţie greu solubilă, prin tratare cu un exces de soluţie titrată de NH_4SCN în prezenţa piridinei. După separarea precipitatului, determină excesul de NH_4SCN cu o soluţie titrată de $AgNO_3$ în prezenţa alaunului feric ca indicator.

Berg şi Wurm [2] precipită Cd^{2+} sub formă de $(C_{13}H_9N_2) \cdot H_2 [CdJ_4]$ şi determină iodometric conţinutul în iod.

W. Ssyorokonski precipită Cd^{2+} sub formă de $Cd(JO_6)_2$ şi titrează acidul periodic rezultat după dizolvarea precipitatului în H_2SO_4 cu o soluţie de Fe^{2+}.

În fine, se cunosc metode care determină Cd^{2+} complexometric, cu complexon III în prezenţa negrului eriocrom T ca indicator [9].

Metoda pe care o propunem se bazează pe proprietatea ionului Cd^{2+} de a farma cu ionul SCN în prezenţa piramidonului o combinaţie complexă, greu solubilă, $[Cd (C_{13}H_{17}ON_3)_2] (SCN)_2$ cunoscută mai de mult şi folosită de J. Dick şi I. Ristici [5] la determinarea gravimetrică rapidă a cadmiului. După separarea precipitatului prin filtrare, se titrează o cantitate cunoscută de soluţie $AgNO_3$ 0,1 *n*, cu filtratul care conţine excesul de sulfocianură, folosind ca indicator alaun feric.

Modul de lucru

Într-un balon cotat de 100 ml se introduce soluţia care conţine ionii Cd^{2+}, exact măsurată, se acidulează cu 1—2 picături de acid acetic concentrat, se adaugă apoi 25 ml soluţie 4% piramidon şi la urmă un exces de soluţie NH_4SCN 0,1 *n* (50—60 ml). Se completează la semn cu apă distilată, se agită puternic timp de 1—2 min, apoi se lasă în repaos 15 min în scopul depunerii precipitatului alb format. Soluţia se filtrează într-o biuretă uscată, folosind o pîlnie şi hîrtie de filtru uscate. Cu filtratul care conţine excesul de NH_4SCN 0,1 *n* se titrează un anumit volum de soluţie $AgNO_3$ 0,1 *n*, căreia i s-au adăugat în prealabil 25 ml apă distilată, 1—2 ml acid azotic concentrat şi 2 ml soluţie alaun feric 30%. Trecerea culorii soluţiei de la albastru la roşu-smeură indică punctul de echivalenţă.

Rezultatul obţinut este raportat la volumul total al balonului cotat, adică la 100 ml şi scăzut din

cantitatea de NH_4SCN, în grame, adăugate inițial, pentru a afla cantitatea de NH_4SCN intrată în complex $[Cd(C_{17}H_{17}ON_3)_2](SCN)_2$. Prin calcul se deduce apoi cantitatea de cadmiu corespunzătoare.

Exactitatea metodei a fost studiată pe cantități de cadmiu variind de la 0,018 la 0,10 g.

Cîteva din rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. determinării	Soluție Cd^{2+} luată în lucru, ml	Cadmiu corespunzător, g	Cadmiu găsit		Eroare absolută față de M, %	Rezultatul calculului statistic
			g	%		
1	4	0,0184692	0,018397	99,61	—0,04	$M = 99{,}65\%$
2	5	0,0230865	0,022926	99,33	—0,32	
3	5	0,0230865	0,022940	99,37	—0,28	$S_M = \pm 0{,}074$
4	6	0,0277038	0,027604	99,63	—0,02	
5	7	0,0323211	0,032134	99,42	—0,23	$S = \pm 0{,}257$
6	8	0,0369384	0,036748	99,48	—0,17	
7	8	0,0369384	0,036894	99,88	+0,23	$\alpha = 0{,}95$
8	10	0,0461730	0,046211	100,08	+0,43	
9	10	0,0461730	0,046217	100,09	+0,44	$A = 99{,}65 \pm 0{,}26\%$
10	12	0,0554076	0,055261	99,73	+0,08	
11	14	0,0646422	0,064310	99,49	—0,16	
12	15	0,0738768	0,073629	99,67	+0,02	

1 ml Cd $(CH_3—COO)_2 \cdot 2H_2O = 0{,}00461730$ g Cd.

Determinările au fost făcute pe soluții de $Cd(CH_3OCOO)_2 \cdot 2H_2O$ p.a. recristalizat, al căror titru a fost stabilit prin dozarea gravimetrică a cadmiului sub formă de $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ [13] și $(Cd(Pip)](SCN)_2$ [10].

Tabela 2

Nr. determinării	Soluția Cd^{2+} luată în lucru, ml	Cadmiu corespunzător, g	Cadmiu găsit		Eroare absolută față de M, %	Rezultatul calculului statistic
			g	%		
1	4	0,040888	0,040720	99,40	—0,04	$M = 99{,}63\%$
2	5	0,051110	0,050822	99,44	—0,09	
3	6	0,061332	0,061113	99,64	+0,01	$S_M = \pm 0{,}049$
4	7	0,071554	0,071235	99,56	—0,07	
5	9	0,091998	0,092048	100,05	+0,42	$S = \pm 0{,}171$
6	10	0,102220	0,101850	99,83	+0,20	
7	3	0,020720	0,020624	99,53	—0,10	$\alpha = 0{,}95$
8	6	0,041439	0,041283	99,62	—0,01	
9	6	0,041439	0,041305	99,67	+0,04	$A = 99{,}63 \pm 0{,}11\%$
10	10	0,069065	0,068690	99,46	—0,17	
11	10	0,069065	0,068710	99,48	—0,15	
12	12	0,088780	0,088610	99,80	+0,17	

1 ml 3 $CdSO_4 \cdot 8H_2O = 0{,}010222$ g Cd (probele 1–6).
1 ml Cd $(CH_3—COO)_2 \cdot 2H_2O = 0{,}69065$ g Cd (probele 7–12).
Determinările (1–6) au fost făcute în prezența a 0,20–0,70 g $KAl(SO_4)_2$ calcinat, iar determinările (7–12) în prezența a 0,5–1,0 g $Pb(NO_3)_2$.

Metoda se poate aplica și la determinarea volumetrică a cadmiului în prezența aluminiului și plumbului.

În cazul determinării cadmiului alături de aluminiu, se precipită inițial Al^{3+} sub formă de $Al(OH)_3$ prin tratare cu un exces de soluție 4% de piramidon, circa 35—40 ml, și apoi se continuă ca mai sus.

La determinarea cadmiului în prezența Pb^{2+}, se precipită inițial ionii de Pb^{2+} cu o soluție 20% de sulfat de sodiu și apoi se determină Cd^{2+} prin metoda descrisă.

Cîteva din rezultatele obținute sînt redate în tabela 2.

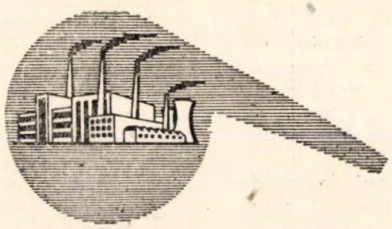
Concluzii

Determinarea volumetrică indirectă a cadmiului singur sau în prezența Al^{3+} și Pb^{2+}, prin metoda propusă de noi este ușor de executat, rapidă și exactă. Folosește reactivi ușor accesibili oricărui laborator.

Lucrare executată în Laboratorul de Chimie anorganică a Facultății de Farmacie din Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. Berg P., Fr. 26, 23, 1887.
2. Berg R. Wurm O., Ber. chem. Ges., *60*, 1664, 1927.
3. Darbinian M. V., Arutiunian A. A., Izv. AN. Arm.S.S.R. fiz.-mat. estestv. i tehn., nr. 9, 2, p. 23—29, 1956.
4. Denk G., Alt Y., Z. anorg. u. allg. Chem., 285, nr. 3—6, p. 134—142, 1956.
5. Dick J., Ristici I., Studii și cercetări științifice seria chimie. Timișoara, vol. *IV*, nr. 1—2, p. 56, 1957.
6. Enell H., Fr., 54, 537, 1915.
7. Fleischer E., Die Titriermethode, ediția 2, p. 90, Leipzig, 1876.
8. Fielkow J., Gorodisski W., Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. *1*, 61, 1934.
9. Gerhart Jander et Co., Neuere massanalitische Methode ; Die chemische Analyse, vol. *33*, p. 139 și p. 423, Stuttgart, 1956.
10. Grecu I., O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea cadmiului. Studii și cercetări de chimie, Cluj (în curs de apariție).
11. Jellinek K., Krebs P., Z. anorg. Chem., 130, 263, 1923.
12. Kraus E. I., Chem. Z., *50*, 281, 1926.
13. Macarovici Gh., Manual de chimie analitică cantitativă, gravimetrică, Ed. Tehnică, București, 1956.
14. Spacu Gh., Kuras M., Chem. Z. *445*, I, 1935.
15. Spacu P., Bul. Inst. Politehnic, București, vol. *18*, 1956.



APLICAREA METODEI POLAROGRAFICE LA ANALIZA DE SERIE A MINEREURILOR COMPLEXE (Pb, Cu, Zn, Cd)

Ing. M. Ionescu şi ing. C. Suşman
ICEPROM

Datorită unor multiple avantaje, folosirea metodei polarografice facilitează studierea şi analizarea zăcămintelor de minereuri în vederea valorificării şi extragerii tuturor bogăţiilor solului şi subsolului. În cele ce urmează se tratează analiza în serie a Pb, Cu, Zn şi Cd din minereuri.

Literatura referitoare la analiza polarografică a Cu, Zn, Cd şi Pb din minereuri şi concentrate, cu sau fără Fe, indică în majoritatea cazurilor o separare a Pb şi Fe, de celelalte elemente prin precipitarea lor cu $NH\,OH + NH_4Cl$.

În soluţie se dozează Cu, Zn şi Cd, iar din precipitat se determină Pb.

Deoarece determinarea unei cantităţi de element este limitată de cantitatea celorlalte elemente mai electropozitive din soluţie, este necesar să se respecte anumite proporţii între elemente. Din această cauză în metodele indicate mai sus nu se pot determina de exemplu: cantităţi mici de Cd în prezenţă de mult Cu, sau cantităţi mici de Zn în prezenţă de mult Cu şi Cd.

De asemenea, precipitarea cantitativă a Pb sub formă de hidroxid este condiţionată de prezenţa unei cantităţi mari de Fe, al cărui hidroxid are rol de colector. De aceea, în cazul în care Fe se găseşte în cantitate mică, se adaugă probei $FeCl_3$ sau Na_2SO_3, pentru ca Pb să precipite împreună cu Fe sau ca sulfit. Aceste adaosuri creează însă diferite dezavantaje ca: timp de precipitare lung; greutate la filtrare şi spălare; în plus cunoaşterea prealabilă a cantităţii de Pb şi Fe din material şi a raportului între ele fiind foarte dificilă, nu se pot preciza nici cantităţile de $FeCl_3$ şi Na_2SO_3 ce trebuie adăugate.

Din cauza acestor inconveniente, se impunea găsirea unui electrolit de bază, în care Fe să nu precipite, dar care să nu împiedice dozarea celorlalte elemente. Aceasta se putea realiza, fie prin deplasarea treptei de reducere a Fe^{3+} la Fe^{2+} la potenţiale mai electronegative, fie reducînd Fe^{3+} la Fe^{2+} în prealabil în soluţie şi folosind electroliţi indiferenţi în care Fe^{2+} dă o treaptă la un potenţial mai electronegativ decît celelalte elemente căutate.

Cu ajutorul unei indicaţii succinte dată de Stakelberg referitoare la dozarea Zn în mediu de CH_3COONH_4 0,2 *M* avînd în prealabil Fe^{3+} redus cu clorhidrat de hidroxilamină, precum şi metoda lui Tenkovţev privind „Dozarea Bi în prezenţa cantităţilor importante de Pb", alături de alte încercări de laborator, s-a ajuns la concluzia că în soluţie de bază cu CH_3COONH_4 *M* şi 10 ml gelatină la 100 ml soluţie de analizat, Pb, Zn şi Cd dau paliere bine dezvoltate şi proporţionale cu concentraţia (fig. 1).

Deoarece în această soluţie de bază treapta Cu nu este bine dezvoltată (fig. 2 poziţia *b*), iar palierul superior al Zn datorită înclinării lui, în special la sensibilităţi mici (fig. 2 poziţia *a*) este greu de măsurat, trebuia găsit, pentru dozarea acestor elemente, un alt electrolit indiferent.

Literatura de specialitate indică pentru determinarea polarografică a Cu, Cd şi Zn ca electrolit indiferent, o soluţie tampon NH_4OH-NH_4Cl de concentraţie diferită.

Trebuia găsită, de asemenea, concentraţia optimă la care electrolitul să nu favorizeze absorbţia şi adsorbţia ionilor de Cu, Zn şi Cd, de către precipitatul de hidroxid feric. Cercetările efectuate au dovedit că soluţia de $NH\,OH + NH_4Cl$ de concentraţie peste 3 *M*, nu favorizează fenomenul de absorbţie şi adsorbţie pe precipitatul de hidroxid feric. Am ales, în cazul nostru, concentraţia totală de 4 *M*, pentru electrolitul indiferent. Ea se încadrează în condiţia stabilită şi totodată formează un exces necesar variaţiei concentraţiei elementelor de dozat în proba de analizat.

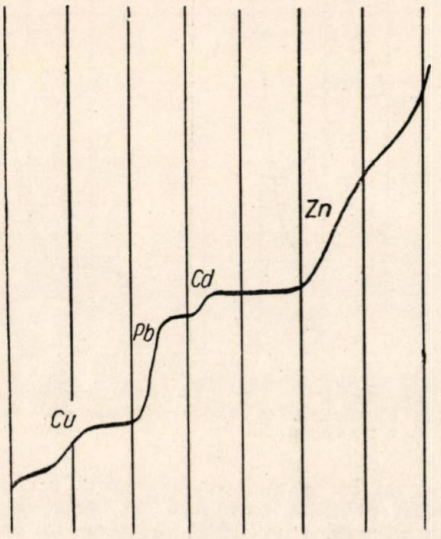


Fig. 1. Treptele Cu, Pb, Cd şi Zn în mediul de acetat de amoniu *M*. Sensibilitatea 1/300.

Elementele prezente obişnuit în minereurile complexe, cum sînt: As, Sb, Bi, Al, Ca, Mg, SiO_2 nu influenţează dozarea Pb, Cu, Zn şi Cd în soluţiile de bază alese.

Ţinînd seamă de cele arătate, pentru analiza polarografică a minereurilor complexe s-au folosit două soluţii de bază: una de acetat de amoniu 1 *M* în care se dozează Pb şi Cd (fig. 3), cealaltă de $NH_4OH + NH_4Cl$ de concentraţie totală 4 *M* pentru dozarea Cu, Cd (fig. 4) şi Zn (fig. 5).

Modul de lucru

Metoda de lucru stabilită s-a aplicat la analiza în serie a tuturor minereurilor complexe din ţară, pentru dozarea Pb, Cu, Zn şi Cd.

a) *Mersul analizei pentru determinarea* Pb *şi* Cd. Din minereul bine mojarat şi uscat se cîntăresc 2 g într-un pahar de 150 ml; se umectează minereul cu apă; se adaugă 0,5 ml HCl ($d = 1{,}19$), se dezagregă; se adaugă 4 ml amestec HCl : HNO_3 1 : 3, se dezagregă; se adaugă 5 ml HCl conc., se dezagregă; se adaugă 1 ml HCl conc. şi 20 ml apă; se adaugă 0,5 g clorhidrat de hidroxilamină; se încălzeşte la fierbere, pînă la decolorare; se trece la balon cotat de 100 ml; se adaugă 20 ml acetat de amoniu 5 *M*; se fierbe (pentru dizolvarea sărurilor de Pb); se răceşte balonul; se adaugă 4 ml gelatină 0,5%; se completează balonul cu apă pînă la semn; se agită bine balonul; se aduce soluţia în fiola polarografică; se polarografiază fără a îndepărta oxigenul:

— Pb cu polarizaţie catodică între 0,2—0,5 V;
— Cd cu polarizaţie catodică între 0,4—0,7 V.

Atunci cînd raportul concentraţiilor Pb şi Fe este mic se procedează tot aşa, modificîndu-se mersul

analizei în sensul că se adaugă 20 ml acetat de amoniu 1 *M* în care s-au dizolvat cîteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină cu 5 min mai înainte.

b) *Mersul analizei pentru determinarea* Cu, Cd și Zn. Se cîntărește și se dezagregă minereul de analizat ca și în primul caz, executînd aceleași operații pentru primele cinci faze de lucru inclusiv și apoi : se adaugă 1 ml HCl ; se trece în soluție cu cîțiva ml apă ; se adaugă 15 ml clorură de amoniu 5 *M* ; se adaugă 12 ml amoniac 10 *M* ; se trece cantitativ în balon de 50 ml ; se adaugă 2 ml soluție saturată de sulfit de sodiu, se adaugă 2 ml gelatină 0,5% ; se răcește și se aduce la semn balonul cotat ; se agită bine ; se lasă să se depună precipitatul de hidroxizi ; se pipetează soluția limpede în fiola polarografică ; se polarografiază fără îndepărtarea aerului :

— Cu cu polarizație catodică între 0,0—0,6 V ;
— Cd cu polarizație catodică între 0,6—0,9 V ;
— Zn cu polarizație catodică între 1,0—1,7 V.

Etaloanele de comparație se pregătesc din săruri pure, adăugînd și elementele însoțitoare, care se găsesc cu aproximație în probele de minereu sau concentratele de analizat. La constituirea acestor etaloane sintetice se mai ține seamă și de raporturile probabile dintre elementele însoțitoare și cele de determinat.

Pentru verificarea metodei descrise s-a executat analiza mai multor probe de minereuri concentrate și sterile de la uzinele de preparare a minereurilor complexe. Aceleași probe au fost analizate în paralel și prin alte metode chimice. Rezultatele sînt cuprinse în tabela comparativă.

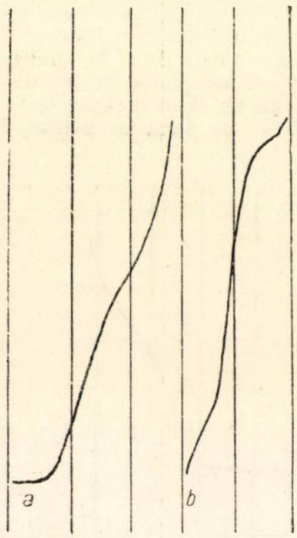


Fig. 2. Soluția de bază : acetat de amoniu *M* :
— poz. *a* : treapta Zn
— poz. *b* : treapta Cu

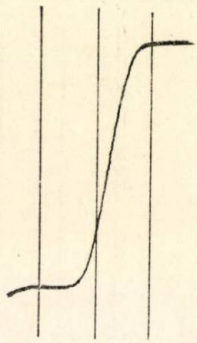


Fig. 3. Treptele Pb și Cd în mediul de acetat de amoniu *M*. Sensibilitatea 1/100.

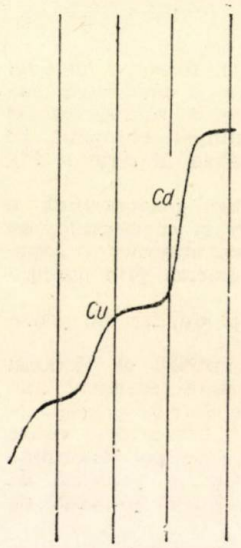


Fig. 4. Treptele de Cu și Cd în mediul amoniac-clorură de amoniu 4 *M*. Sensibilitatea 1/40.

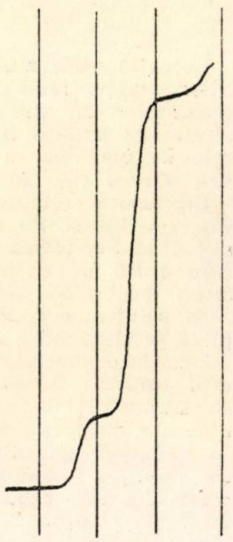


Fig. 5. Treapta Zn în : amoniac, clorură de amoniu 4 *M*. Sensibilitatea 1/100.

Tabelă comparativă

A REZULTATELOR OBȚINUTE PRIN DIFERITE METODE DE ANALIZĂ

Metoda	Pb, %				Cu, %				Zn, %			
Nr. probei	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*E*	*D*	*A*	*F*	*G*	*D*
1	1,48	1,46	1,60	1,55	0,73	0,71	0,73	0,70	2,03	1,96	2,07	1,95
2	4,90	4,25	4,88	4,48	0,05	0,05	0,05	0,05	0,17	—	0,22	—
3	0,37	0,38	0,40	0,46	16,48	16,33	16,33	16,50	0,18	—	0,21	—
4	31,05	28,60	31,10	31,00	1,27	1,25	1,26	1,43	1,40	1,36	1,42	1,44
5	1,04	0,82	0,90	0,82	0,33	0,32	0,31	0,41	50,50	49,81	50,65	49,00
6	0,17	0,07	0,07	0,15	11,30	11,34	11,48	11,80	4,20	4,18	4,09	4,57

EROAREA ÎN PROCENTE FAȚĂ DE METODA POLAROGRAFICĂ

	A—B	*A—C*	*A—D*	*A—B*	*A—E*	*A—D*	*A—F*	*A—G*	*A—D*
1	+ 0,02	— 0,12	— 0,07	+ 0,02	0,00	+ 0,03	+ 0,07	— 0,04	+ 0,08
2	+ 0,56	— 0,02	+ 0,42	0,00	0,00	0,00	—	— 0,05	—
3	— 0,01	— 0,03	— 0,09	+ 0,15	— 0,02	+ 0,02	—	— 0,03	—
4	+ 2,45	— 0,05	+ 0,05	+ 0,02	+ 0,01	— 0,16	+ 0,04	— 0,02	+ 0,04
5	+ 0,22	+ 0,14	+ 0,22	+ 0,01	+ 0,02	— 0,08	+ 0,69	— 0,16	+ 1,00
6	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,02	— 0,04	— 0,18	— 0,50	+ 0,02	+ 0,11	+ 0,37
Media aritmetică	+ 0,574	+ 0,01	+ 0,093	+ 0,0267	— 0,028	— 0,1118	+ 0,205	— 0,0316	+ 0,187

Din varietatea de conținuturi analizate, se vede că metoda se poate aplica cu rezultate bune pe o scară foarte largă de la conținuturi de 10^{-3} pînă la 70—80%.

Concluzii

În lucrarea de față sînt arătate lucrările executate în cadrul ICEPROM, pentru aplicarea analizei polarografice în analiza de serie a minereurilor complexe.

Se prezintă considerațiile teoretice care au condus la alegerea metodei aplicate. De asemenea, se indică metoda de urmat și rezultatele aplicării ei la analiza minereurilor, comparativ cu alte metode.

Metoda conduce la următoarele avantaje:

a) Productivitate mare (un chimist ajutat de un laborant pot executa circa 100 elemente/schimb).

b) Prețul de cost al unei analize este micșorat considerabil, datorită măririi productivității.

c) Aplicarea metodei polarografice în laboratoarele de analize de minereuri, pe lîngă specializare, aduce o notă modernă și comoditate în lucru.

BIBLIOGRAFIE

1. Heyrovski J., Polarographie, Springer, Wien, 1941.
2. Stackelberg M., Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin, 1950.
3. Feinberg S., Analis rud tvetnihmetalov, Moscova, 1953.
4. Spalinka M., Metode polarografice în metalurgie, Editura Tehnică, București, 1956.
5. Papadopol M., Revista de Chimie, nr. 7—8, 1958, București.
6. Fedorov A. A. Sovromenie metodi. Metalurghizdat, 1955.

METODE DE CONTROL ÎN PROCESUL DE PRODUCȚIE AL 2-ACETILAMINO-1,3,4-TIODIAZOL-5-SULFONAMIDEI (DIURAMID)

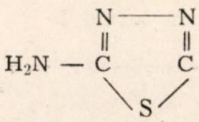
R. Simionovici, M. Stoianovici și C. Ioan

Diuramidul este un tip nou de diuretic, diferit de cel al diureticelor mercuriale, acționînd prin inhibarea anhidrazei carbonice. El a fost sintetizat în anul 1960 de Roblin [1].

Acest produs s-a studiat și realizat sintetic în țară în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, în anul 1956. Laboratorul de control chimic a urmărit această sinteză, analizînd atît materiile prime cît și produșii intermediari și produsul finit.

În lucrarea de față sînt cuprinse cercetările analitice privitoare la cele două faze intermediare mai importante: 2-amino-1,3,4-tiodiazol-5-tiol și 2-acetilamino-1,3,4-tiodiazol-5-tiol, cît și cele privitoare la produsul finit.

I. 2-amino-1,3,4-tiodiazol-5-tiol



Gr. mol. = 133,2

C = 18,0%
S = 48,1%
N = 31,5%

Pentru acest produs s-au stabilit condițiile de efectuare a procedeului de identificare după reacția de colorație a lui J. Grote [2].

S-a stabilit, de asemenea, tehnica de lucru pentru determinarea cantitativă după micrometoda iodometrică R. Kuhn [3].

Metoda elaborată s-a aplicat pe un produs purificat și a fost verificată printr-o analiză elementară, la care s-a determinat: carbon, azot și sulf.

Modul de lucru

Reacția de identificare. Soluția de reactiv se prepară prin dizolvarea a 0,50 g nitroprusiat de sodiu în 10 ml apă, la care se adaugă 0,5 g clorhidrat de hidroxilamină și 1 g bicarbonat de sodiu. După încetarea degajării se adaugă două picături de brom, excesul de brom îndepărtîndu-se cu un curent de aer; soluția se filtrează și se completează cu apă la 25 ml.

Efectuarea reacției. Se agită 0,10 g substanță cu 2 ml apă, se adaugă 0,20 g bicarbonat de sodiu și se încălzește ușor. După răcire adăugîndu-se 3—4 picături de soluție reactiv, apare o colorație verde.

Determinare cantitativă. Circa 60 mg substanță cîntărite exact, se aduc într-un flacon conic de 25 ml; se adaugă 5—6 picături hidroxid de sodiu *n* 1 ml apă și se încălzește la fierbere pentru a se obține dizolvarea substanței. Se mai adaugă 9 ml apă și se încălzește din nou la fierbere, se răcește și se aduce soluția cantitativ într-un balon cotat de 50 ml cu acid acetic glacial. Se măsoară exact 2 ml din această soluție. Se adaugă 10 ml soluție acetică de iod 0,004 *n*, 2 ml apă, se lasă în repaus 1 min, apoi se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,004 *n* pînă la decolorare (indicator amidon). Paralel, se face o probă martor preparată din 2 ml acid acetic 80%, 10 ml soluție de iod 0,004 n și 2 ml apă.

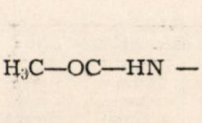
1 ml iod 0,004 *n* corespunde la 0,353 mg tiol.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Proba	Cîntărit, g	Găsit, g	Diferența, mg	Eroare, %
1	0,0470	0,0465	−0,5	−1,04
2	0,0639	0,0645	+0,6	+1,03
3	0,0594	0,0587	−0,7	−1,01
4	0,1017	1,1027	+1,0	+0,98

II. 2-acetilamino-1,3,4-tiodiazol-5-tiol



Gr. mol. = 175,2

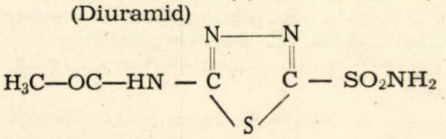
Pentru acest derivat s-a aplicat aceeași metodă de dozare a funcției — SH ca și la produsul anterior, efectuîndu-se în plus determinarea grupării acetil. S-a folosit micrometoda preconizată de Friedrich și Rapaport [4]. Principiul acestei metode se bazează pe hidroliza grupării acetil, cu o soluție apoasă de acid *p*-toluensulfonic 25% și deplasarea acidului acetic format, prin distilare în vid. Se titrează iodul eliberat dintr-o soluție iodat + iodură.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 2.

Tabela 2

Proba	Cîntărit, g	Găsit, g	Diferența, mg	Eroare, %
1	0,03975	0,03953	—0,22	—0,55
2	0,04545	0,04532	+0,17	+0,37
3	0,02494	0,02502	+0,08	+0,32
4	0,03092	0,03080	—0,12	—0,38

III. 2-acetilamino-1,3,4-tiodiazol-5-sulfonamida (Diuramid)



$C = 21,61\%$
$H = 2,72\%$
$N = 25,21\%$
$S = 28,85\%$

Gr. mol. = 222,25

Diuramidul deși cunoscut din 1950, în literatura consultată nu s-a găsit nici o indicație privind proprietățile fizico-chimice și controlul analitic al acestui produs. Ținînd seamă că această substanță urma să intre în producția curentă a industriei noastre farmaceutice, s-a impus stabilirea unei norme de caracterizare care să cuprindă toate datele cerute la controlul unui produs medicamentos.

S-au stabilit date privind prezentarea, punctul de topire, solubilitatea în apă și în solvenți organici uzuali.

Reacțiile de identificare au fost bazate pe punerea în evidență a grupărilor : sulfonamidă, acetil și amina primară după hidroliză.

Din punctul de vedere al purității, s-au fixat limite pentru impurități curente și s-a stabilit tehnica de cercetare a derivatului acetil-amino-tiol.

Pentru stabilirea metodei de dozare s-a lucrat pe o substanță purificată prin recristalizare. Inițial s-a dozat prin combustie carbon, hidrogen, azot și sulf precum și gruparea acetil prin metode curente de analiză elementară.

Deoarece nici una dintre aceste metode nu este suficient de comodă pentru a fi aplicată în mod curent la controlul producției, s-a încercat elaborarea unei metode mai simple și ca atare autorii s-au axat pe gruparea sulfonamidă. S-a stabilit o metodă de titrare în solvenți neapoși [5], folosind ca solvent etilendiamina și ca indicator azo-violetul.

Considerînd că nici această metodă nu se poate aplica totuși în mod curent în industrie, s-a căutat transpunerea într-o titrare simplă cu soluție apoasă de alcalii. S-a experimentat titrarea substanței în mediu acetonă-apă, cu soluție 0,1 *n* de hidroxid de sodiu în prezență de albastru de timol ca indicator. S-a stabilit tehnica de lucru exactă, care să permită aprecierea cantității echivalente de alcalii, necesară formării derivatului disodic.

Rezultatele obținute prin titrare în mediu acetonă-apă și în solvenți neapoși au concordat cu cele obținute la analiza elementară și funcțională ; aceste rezultate sînt cuprinse în tabela 3.

Tabela 3

Proba	Conținut în substanță calculat după determinarea prin :					
	Dozare C. H	Dozare N	Dozare S	Dozarea grupa acetil	Titrare solvenți neapoși	Titrare în acetonă-apă
1	99,5	99,2	99,3	99,6	99,8	99,2
2	99,2	99,8	99,5	99,5	99,6	99,7
3	99,1	99,4	99,6	99,3	99,3	99,1
4	99,4	99,7	99,5	99,5	99,7	99,4
5	98,4	98,2	98,0	98,1	98,2	98,0

După indicații bibliografice recente [6], cu sprijinul colectivului Giurgea M., Haragea S., Topa V. din cadrul Academiei R.P.R., dr. M. Sterescu a comparat curba de absorbție în ultraviolet a substanței, cu cea indicată în literatură. Substanța preparată în Institut a arătat o perfectă concordanță, ceea ce a confirmat rezultatele analitice obținute prin metodele chimice folosite și stabilite de autori.

Modul de lucru

I. *Titrare în mediu neapos*

a) Reactivi : Etilendiamină pură.
Metoxid de sodiu 0,1 *n*
Indicator : azo-violet soluție 0,2% în benzen anhidru.

b) Efectuarea determinării : Într-un flacon de titrare de 50 ml, cu dop șlefuit, se măsoară 20 ml etilendiamină, se adaugă 5—6 picături indicator și se neutralizează cu metoxid de sodiu 0,1 *n*. Se cîntăresc exact 50—60 mg substanță, se aduc peste solvent și se agită ușor pînă la dizolvare, apoi se titrează cu metoxid de sodiu 0,1 *n* pînă la coloratie albastră netă.

1 ml metoxid de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,0111 g diuramid.

Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabela 4.

Tabela 4

Proba	Cîntărit, g	Găsit, g	Diferența, mg	Eroare, %
1	0,0542	0,0536	—0,6	—1,09
2	0,0757	0,0764	+0,7	+0,91
3	0,0810	0,0804	—0,6	—0,74
4	0,0614	0,0609	—0,5	—0,81
5	0,0653	0,0659	+0,6	+0,95

II. *Titrare cu* NaOH 0,1 *n*

Circa 0,12 g substanță exact cîntărită se dizolvă în 25 ml acetonă prin ușoară încălzire pe baia de apă. Soluția se răcește, se adaugă 25 ml apă, 5 picături soluție de albastru de timol 0,1% și se titrează încet, agitînd bine cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* pînă la coloratia albastră identică cu a probei martor. Proba martor se prepară din 25 ml acetonă cu 25 ml apă, 5 picături albastru de timol și se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* pînă la coloratia albastră netă.

1 ml hidroxid de sodiu 0,1 *n* corespunde la 0,01111 g Diuramid.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 5.

Tabela 5

Proba	Cîntărit, g	Găsit, g	Diferența, mg	Eroare, %
1	0,1127	0,1115	—1,2	—1,03
2	0,0991	0,1002	+1,1	+1,08
3	0,1048	0,1040	—0,8	—0,71
4	0,0929	0,0922	—0,7	—0,75
5	0,1324	0,1334	+1,0	+0,80

Concluzii

1. S-au stabilit metode volumetrice simple de control, pentru fazele intermediare ale procesului tehnologic.

2. S-a stabilit norma completă de analiză pentru produsul finit — Diuramid.

3. Metodele elaborate sînt aplicate în procesul de fabricație din industrie.

BIBLIOGRAFIE

1. Miller O., Dessert H., Roblin O., J. Am. Chem. Soc. *72*, 4893, 1950.
2. Bauer K., Analiz. organiceschih soedinemii, 1953. p. 312, Moscova.
3. Friedrich A., La pratique de la microanalyse organique quantitative, 1939.
4. Faber J. S., Pharm. Zentralhalle, *6*, 240, 1955.
5. Pala G., Il Farmaco, Ed. Sci., *XI*, nr. 4, 395, 1956.

APLICAREA METODEI DE DOZARE AMPEROMETRICĂ CU DOI ELECTROZI INDICATORI ÎN CONTROLUL MEDICAMENTELOR

1. Studiul condiţiilor pentru dozarea fenacetinei cu soluţie de nitrit de sodiu

L. Murea, B. Wermescher şi H. Beral

Metodele volumetrice de dozare a substanţelor chimice se bazează pe determinarea punctului de echivalenţă prin indicaţie vizuală (indicatori de culoare) sau electrometrică (potenţiometrică, amperometrică, conductimetrică etc.). Metodele electrometrice permit determinări mult mai sensibile chiar în soluţii foarte diluate sau colorate.

Autorii şi-au propus să studieze aplicarea metodelor amperometrice cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor.

Acest gen de titrare a fost introdus pentru prima dată de Salomon în 1897, apoi reluat după o perioadă de uitare de Foulk şi Bawden în 1926, care i-a dat denumirea de titrări „dead-stop" (după G. Dusinski, L. T. Butt şi H. E. Stagg), denumire frecvent utilizată astăzi în literatura de specialitate străină. Metoda a fost aplicată pe scară mai largă numai în ultimii ani, după H. L. Kies.

Titrarea amperometrică cu doi electrozi indicatori se bazează pe următorul principiu : doi electrozi polarizabili (din sîrmă de platină) legaţi printr-o rezistenţă reglabilă de cei doi poli ai unui acumulator se cufundă în soluţia de analizat (fig. 1). La electrozi

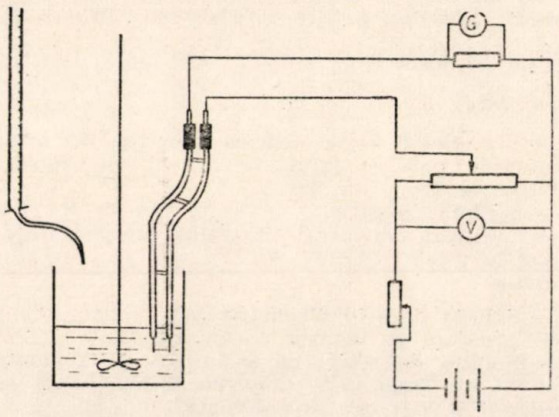
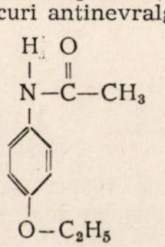


Fig. 1. Schema aparaturii folosite.

se aplică o forţă electromotrice constantă. În circuit se introduce un galvanometru şi în timpul titrării se urmăresc variaţiile de curent ce trec prin circuit, în funcţie de volumul de soluţie titrată adăugată.

Aspectele teoretice, care explică fenomenele observate în cursul acestor titrări, încă nu sînt complet lămurite. Diferitele explicaţii au fost redate şi discutate într-un articol cu caracter general [1].

În lucrarea de faţă, ca primă aplicaţie a titrărilor amperometrice cu doi electrozi indicatori în laboratorul nostru, ne-am îndreptat atenţia asupra dozării fenacetinei, care este un medicament cu întrebuinţare frecventă în practica terapeutică, intrînd în compoziţia multor amestecuri antinevralgice.



Ţinînd seama de formula de structură şi de proprietăţile fizico-chimice ale fenacetinei şi ale substanţelor cu care se asociază, s-au elaborat multe metode de dozare, cu sau fără separare prealabilă.

G. Mikó [2] separă fenacetina dintr-un amestec cu substanţe solubile în apă prin epuizarea amestecului cu apă ; reziduul uscat se cîntăreşte. Alţi autori separă fenacetina prin dizolvare în eter, ţinînd seamă de solubilitatea celorlalte ingrediente ale amestecului ; după evaporarea eterului fenacetina se cîntăreşte sau se dozează iodometric [3].

Din structura fenacetinei se vede, că se poate hidroliza gruparea amino acetilată în mediu acid ; aceasta a determinat diferiţi autori de a pune la punct diferite metode de dozare fie prin retitrarea excesului de acid [4], fie prin distilarea acidului acetic şi titrarea acestuia [5]. Alţi autori extrag fenetidina cu cloroform după hidroliză şi o titrează potenţiometric cu soluţie de acid percloric în dioxan [6]. O. Falex [7] titrează fenetidina cu soluţie de nitrit de sodiu în mediu acid, folosind ca indicator hîrtia de iod amidonată, iar I. G. Baldinus şi I. Rothberg fac aceeaşi titrare stabilind punctul de echivalenţă potenţiometric.

Titrarea iodometrică după unii autori [8] se face prin precipitarea directă a fenacetinei cu iod şi retitrarea excesului de iod după filtrare„ în timp ce alţi autori [9] determină fenetidina după reacţie cu iodul în mediu alcalin urmată de retitrarea iodului în mediu acid.

S. F. Popov [10] face o bromurare cu soluţie bromat-bromură şi retitrează excesul de bromat pe cale iodometrică.

Determinările colorimetrice se bazează în special pe diazotarea produsului hidrolizat şi determinarea sării de diaboniu ca atare sau după cuplare sau pe nitrarea fenacetinei.

Metode mai recent apărute se bazează pe separarea cromatografică pe coloană şi pe hîrtie sau prin electroforeză [11].

Şi metodele spectrofotometrice în ultraviolet şi infraroşu au fost mult folosite, fie direct pe amestecuri, fie după separarea fenacetinei prin extracţie cu solvenţi sau pe cale cromatografică.

Ţinînd seamă că în literatura de specialitate apărută cu privire la titrările amperometrice cu doi electrozi indicatori, se dau condiţii de lucru alese în mod empiric [1] am considerat necesar să studiem factorii care influenţează mersul titrării şi alura curbei, în special în jurul punctului de echivalenţă. Aceşti factori sînt :

— valoarea potenţialului aplicat ;

— suprafaţa electrozilor ;

— aciditatea soluţiei ;

— concentraţia bromurii de potasiu, folosită drept catalizator.

Pentru a stabili potenţialul cel mai indicat, s-au urmărit variaţiile de curent în funcţie de potenţialul aplicat, atît înainte de punctul de echivalenţă, cît şi după aceasta, ceea ce am reprezentat în fig. 2. Se vede din grafic că intensitatea curentului provocat de apariţia acidului azotos liber în soluţie, creşte odată cu mărirea potenţialului aplicat *(b)* ; dar nu se poate depăşi 350 mV, deoarece la acest potenţial începe descompunerea soluţiei de bază *(a)*.

Pentru a urmări influența *suprafeței electrozilor*, s-a lucrat cu două feluri de electrozi : din sîrmă de platină cu diametrul de 0,3 mm și lungimea utilă de 20 mm (suprafața ~ 20 mm²) și din plăci de platină cu dimensiuni de 10 × 5 mm (suprafața ~ 100 mm²). S-a observat că lucrînd cu electrozii cu suprafață mai mare, variațiile de curent sînt mai mari. Din considerente economice și avînd în vedere sensibilitatea suficient de mare a titrării fenetidinei cu nitrit

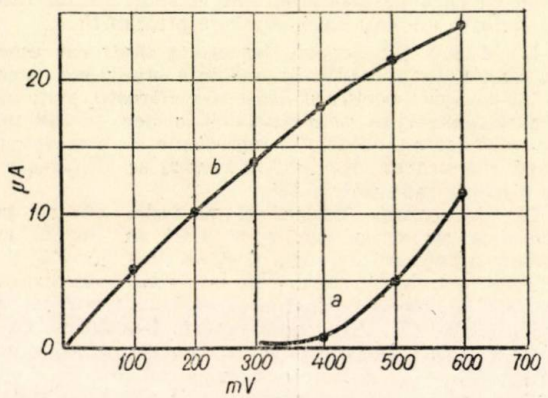


Fig. 2. Variațiile de curent funcție de potențialul aplicat:
a – înaintea punctului de echivalență ; *b* — după punctul de echivalență.

de sodiu, s-a lucrat cu electrozi din sîrmă de platină. În cazul unor determinări, care dau variații mici de curent, folosirea unor electrozi cu suprafață mai mare, dă rezultate mai bune (distanța între electrozi în toate cazurile a fost de 1 cm). În ceea ce privește *influența acidității soluției*, s-a lucrat cu acid clorhidric variind concentrația acestuia de la 0,2 *n* pînă la 3 *n*. În primul rînd s-a observat că aciditatea are o influență asupra valorii intensității curentului și implicit asupra sensibilității metodei, după cum se vede din fig. 3.

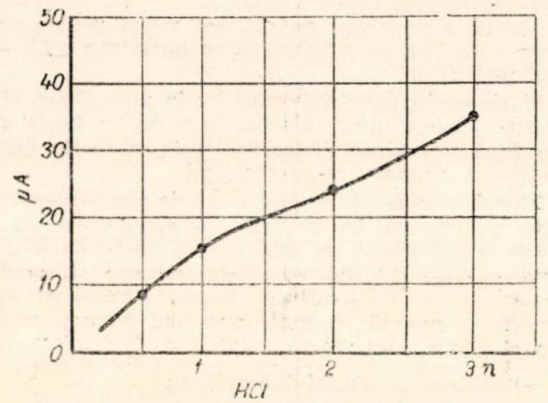


Fig. 3. Variațiile maxime de curent funcție de aciditatea soluției.

Interpretînd acest grafic s-ar părea că este indicat să se lucreze în soluție foarte acidă. Timpul necesar pentru restabilirea curentului, crește însă odată cu mărirea acidității soluției și în soluție 3 *n* durata titrării ar fi prea mare ; la o concentrație de acid clorhidric de 1 *n* se obțin cele mai bune rezultate.

Bromura de potasiu catalizează reacția de diazotare [12]. În cazul de față ea mai are și un efect asupra sensibilității determinării. Păstrînd toți ceilalți factori neschimbați și variind concentrația bromurii de potasiu, s-a observat că devierea galvanometrului crește odată cu mărirea concentrației de bromură de potasiu (fig. 4).

În lucrările autorilor s-au obținut rezultate bune cu o concentrație de bromură de potasiu de 3%. S-a considerat necesar să se mărească concentrația (din motive economice).

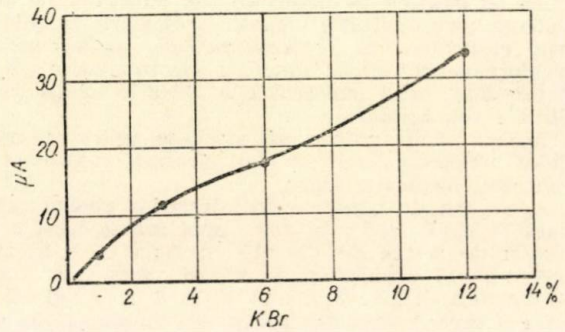


Fig. 4. Variațiile maxime de curent funcție de concentrația bromurii de potasiu.

Studiul factorilor, care pot influența mersul titrării, a permis să se stabilească condiții optime de lucru pentru dozarea fenacetinei.

Studiul făcut oferă și posibilitatea deducerii unor aspecte teoretice, asupra cărora vom reveni.

Modul de lucru

Aparatura

— S-a lucrat după schema din fig. 1, folosind instalația polarografului Heyrowski de fabricație Zbrojovka Brno tip 301.
— Agitator electric.
— Electrozi din sîrmă de platină cu suprafața de circa 20 mm².

Reactivi

— Soluție de acid clorhidric 10%.
— Bromură de potasiu cristalizată.
— Soluție de nitrit de sodiu 0,1 *M*. Molaritatea soluției s-a determinat amperometric folosind anestezina (F.R. VII) ca titrosubstanță.

Hidroliza fenacetinei

Circa 0.20 g fenacetină, exact cîntărită, se încălzește la fierbere cu 30 ml soluție de acid clorhidric, într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent. Pentru a stabili timpul optim necesar pentru hidroliză, s-au făcut 6 determinări, în care timpul de hidroliză a variat de la 2 minute la 30 minute. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Timpul de hidroliză, min	Fenacetina hidrolizată, %
1	2	89,1
2	5	93,7
3	10	85,5
4	15	99,7
5	20	99,6
6	30	99,8

Datele din această tabelă arată că în condițiile alese de autori, după 15 min, hidroliza fenacetinei practic este completă.

Modul de lucru

Soluția rezultată după hidroliză se trece cantitativ într-un pahar de titrare, spălînd balonul cu atîta apă distilată, încît volumul total să fie de circa 100 ml și se adaugă 3 g bromură de potasiu. Electrozii în soluție se află la o distanță între ei de 1 cm și la distanță egală de agitator care se află în centrul vasului (fig. 5).

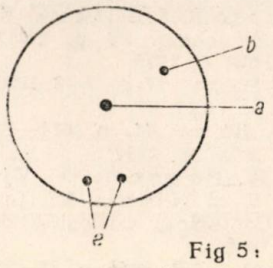


Fig 5:
a — agitator; b — biuret; e — electrozi.

Se aplică un potențial constant de 300 mV la electrozi, iar sensibilitatea galvanometrului = 1/100.

Se titrează sub continuă agitare cu soluție de nitrat de sodiu, adăugînd la început volume de 1 ml, iar în preajma punctului de echivalență volume de 0,1 ml, notînd valorile de curent citite la 30 s după fiecare adăugare. Cu aceste valori se construiește un grafic, notînd pe abscisă volumul de soluție titrată, iar pe ordonată intensitatea citită.

1 ml soluție de nitrit de sodiu 0,1 *M* corespunde la 0,01792 g fenacetină.

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA FENACETINEI DUPĂ TEHNICA DE LUCRU PROPUSĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită		Diferența	Datele calculului statistic
		g	%		
1	0,1491	0,1490	99,96	+0,49	$n=10$
2	0,1491	0,1487	99,71	+0,24	
3	0,1708	0,1691	99,03	−0,44	$M=99,47\ \%$
4	0,1708	0,1695	99,24	−0,23	
5	0,1708	0,1695	99,24	−0,23	$S=0,37$
6	0,1891	0,1889	99,90	+0,43	
7	0,1891	0,1887	99,80	+0,33	$\alpha=0,95$
8	0,1889	0,1869	98,95	−0,52	
9	0,1889	0,1875	99,24	−0,23	$t_\alpha=2,26$
10	0,1889	0,1882	99,62	+0,15	
					$\varepsilon=\pm0,26$

Discuții

În cazul titrării cu nitrit de sodiu în soluție acidă pînă la punctul de echivalență, cei doi electrozi sînt polarizați, iar după punctul de echivalență — odată cu apariția ionului NO_2 — liber în soluție — se depolarizează electrozii și curentul trece prin soluție. În consecință, aspectul curbei de titrare va fi acesta (fig. 6):

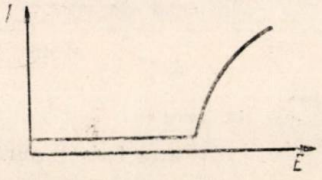


Fig. 6.

În cazul diazotării fenetidinei, viteza de reacție este atît de mică, încît în absența bromurii de potasiu, care catalizează această reacție, punctul de echivalență nu poate fi determinat cu suficientă precizie. Chiar în prezența bromurii de potasiu, viteza de reacție este încă mică, ceea ce se constată din faptul că, la fiecare adăugare de soluție titrată apare o variație de curent, care revine repede la începutul titrării și din ce în ce mai încet cu cît ne apropiem de punctul de echivalență.

În lucrările autorilor s-au adăugat în apropierea punctului de echivalență (cu circa 0,5 ml înainte) porțiuni de soluție titrată de 0,1 ml, notînd la titrări diferite valorile de curent la 30 s, respectiv 2 min, după fiecare adăugare. Prin reprezentarea grafică a valorilor citite apar două curbe (fig. 7). Curba *A*

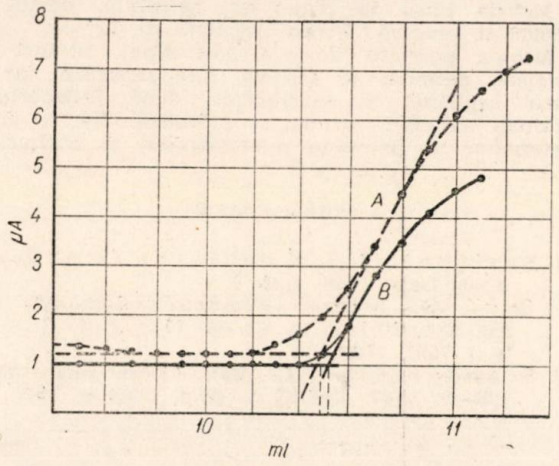


Fig. 7. Curba de titrare în jurul punctului de echivalență:
A – timpul de citire 30 s; *B* – timpul de citire 2 min.

reprezintă valorile citite la 30 s, iar curba *B* — cele citite după 2 min. Alura curbei *B* se apropie de alura teoretică și diferă de aceasta numai prin ultimele puncte înainte de a ajunge la punctul de echivalență.

Curba *A* are un aspect puțin diferit — tocmai din cauza vitezei mici de reacție — care îngreuiază stabilirea exactă a punctului de echivalență. Totuși pentru a scurta durata titrării, s-a căutat să se găsească un criteriu de interpretare grafică a punctului de echivalență pe curba *A*, care să fie ușor aplicabil și să dea valori cît mai apropiate de cele reale. Prelungind dreapta care unește punctele cu cea mai mare variație de curent, aceasta se întretaie cu dreapta, care unește punctele de intensitate constantă dinaintea punctului de echivalență, într-un punct care este foarte aproape de acesta, eroarea de apreciere fiind de maximum 0,05 ml. Această eroare la o titrare în care se consumă 10 ml soluție titrată reprezintă cel mult 0,50%. În aceste condiții titrarea se poate efectua într-un timp scurt (circa 15 min) și dă rezultate satisfăcătoare, fiind mult mai avantajoasă ca metodele chimice.

* * *

S-a efectuat titrarea și în prezența altor substanțe cu care se asociază în mod curent fenacetina în formule magistrale. S-a constatat că alături de luminal, codeină și cafeină (pură, citrat și amestec cu benzoat de sodiu), se poate titra fără o separare prealabilă în condiții bune. În cazul aspirinei și salicilamidei, este necesar să se separe acidul salicilic rezultat la hidroliză în mediu acid, realizabil prin simplă filtrare.

Piramidonul și antipirina interferează reacția și titrarea fenacetinei nu se mai poate efectua în prezența lor.

Concluzii

Studiind aplicarea titrărilor amperometrice cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor, autorii au stabilit condițiile optime de dozare a fenacetinei prin diazotarea fenetidinei rezultată în urma hidrolizei în mediu acid.

Au fost studiate influența tensiunii aplicată la electrozi, suprafața electrozilor, aciditatea soluției, concentrația bromurii de potasiu (folosită drept catalizator) și durata titrării.

S-a lucrat cu doi electrozi din sîrmă de platină, folosind instalația polagrafică, iar potențialul aplicat a fost de 300 mV.

Metoda pusă la punct este sensibilă, destul de rapidă și precisă. Eroare relativă $\pm$ 0,3%.

Metoda permite dozarea fenacetinei alături de luminal, cafeină, și codeină, fără separare, iar în cazul aspirinei și salicilamidei după îndepărtarea acidului salicilic rezultat la hidroliză. Nu se poate determina în prezența piramidonului și antipirinei.

BIBLIOGRAFIE

1. Savițkaia I. S. și Soughina O. A., Zavodscaia Lab. 1959, caet. 6.
2. Mikó G., Magyar Gyógyszeréztudományi, Társág Ertesitöje *8*, p. 30—33, 1932. Ref. C. A. *26* p. 1 709[4], 1932.
3. Scandarellari G., Boll. Chim. farm. *86* p. 196—9, 1947. Ref. C. A. *42* p. 1 704 e, 1947.
4. Weissman G., Z. anal. chim. *93* p. 31—3, 1933. Ref. C. A. *27*, p. 3, 55[7], 1933.
5. Weisenberger E., Mikrochemie der Mikrochim. Acta *33* p. 51—9, 1947. Ref. C. A. *41* p. 3 017 c, 1947.
6. Vollish E. G., Colarusso R. J., Pifer C. W. și Schmall M., Anal. chem. *26* p. 1 753, 1954. Ref. C. A. *49* p. 2 673 d, 1955.
7. Falex O., Australian J. Pharm. *37* p. 7—8 1956. Ref. Chem. Zbl. 1957 p. 7 726.
8. Casini A., Ann. chim. (Roma) *41*, p. 611—12, 1951. Ref. C. A. *46*, p. 9 787 g. 1952.
9. Beral H., Vasiliev R., Popescu D., Vitec N., Gamentzy V. și Nicola M., Lucrările prezentate la Conferința națională de farmacie Buc. p. 175, 1958.
10. Popov S. F., Med. Prom. S.S.S R. 1949, p. 31—32. Ref. C. A. *44* p 7 979 a, 1950.
11. Jindra A., Polkova M. și Zxka E., J Czechoslov. farm. 1952 p. 320—5. Ref. C. A. *46* p. 11 581 d, 1952.
12. Vasiliev R., Wermescher B., Cosmin A., Mangu M. și Burnea I., Lucrările prezentate la Conferința națională de farmacie, Buc. p. 147, 1958.

SCURTE COMUNICĂRI

M. Triculescu: **Determinarea zincului alături de crom, fără separarea acestuia.**

Atît cromatul de zinc cît și forma tetraoxicromat de zinc, sînt pigmenți galbeni anticorosivi, utilizați în ultima vreme cu mare succes în industria vopselelor și mai ales a acoperirilor în medii corosive.

În pigmenții amintiți cromul se găsește sub forma de Cr^{6+} și sub această formă împiedică dozarea zincului în solutie.

De asemenea, Cr^{3+} este o piedică pentru dozarea Zn^{2+} în anumite condiții. Determinarea gravimetrică prin precipitarea $Cr(OH)_3$ din soluția cu zinc este eronată din cauza coprecipitării $Zn(OH)_2$.

Metoda clasică de dozare a zincului după cădere cromului cu $S(NH_4)_2$ este sigură dar anevoioasă și necesită timp îndelungat.

Bazele organice de tipul oxinei (8-oxichinolină) nu pot constitui reactivi și metode sigure, precise și rapide pentru dozarea zincului, deoarece conditiile de precipitare (pH, temperatura) precum și temperatura de uscare a precipitatelor sînt discutabile.

În prezenta lucrare s-a adoptat următorul principiu: ionii Cr^{6+} (din CrO_4^{2-}) sînt redusi la Cr^{3+} cu un reducător în soluție. În prezența ionilor Cr^{3+} zincul se dozează usor la un pH=5 printr-o reactie specifică, de exemplu, precipitarea cu ferocianură de potasiu. Practic ferocianura de potasiu nu produce cu Cr^{3+} nici o combinatie. Sfîrsitul titrării se pune în evidență cu un indicator de precipitare extern (acetatul de uranil). Acesta formează cu ferocianura de potasiu în exces un precipitat cărămiziu ușor de observat. Erorile produse prin scoaterea picăturii pe placa pentru încercat sînt neînsemnate pentru scopuri industriale și pentru laboratoare de producție.

Schematic, principiul metodei poate fi enunțat astfel:

$$Cr^{6+} \xrightarrow[H^+\ 2]{SO^{2-}} Cr^{3+} + SO_4 .$$

În prezența acizilor, sulfitul de sodiu eliberează SO_2^{2-}, conform reacției:

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow SO_2 + 2NaCl + H_2O$$

Ionii de Zn^{2+} cu ferocianura de potasiu formează un precipitat alb:

$$2Zn\mathcal{X}_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K\mathcal{X}.$$

Indicatorul extern de culoare, prin precipitare suficient de sensibil pentru scopul urmărit, produce precipitatul roșu cărămiziu:

$$2UO_2\mathcal{X}_2 + K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (UO_2)_2[Fe(CN)_6] + K\mathcal{X}.$$

Modul de lucru:

Aproximativ 0 2 g pigment se tratează la rece cu 50—70 ml H_2SO_4 1 : 4. Se amestecă bine cu o baghetă. În cazul cînd se obține un precipitat alb ($PbSO_4$) se filtrează.

Se aduce soluția limpede din pahar la un pH = 5 cu soluție de NH_4OH 10% adăugată picătură cu picătură. În continuare se adaugă 2 ml soluție sulfit de sodiu 20%. Soluția trece din galben în albastru.

Se titrează cu soluție de ferocianură de potasiu 0.1 *M* cu titru stabilit în prealabil față de o soluție etalon cu zinc. În tot timpul titrării se agită cu o baghetă. Cînd culoarea amestecului din pahar trece spre alb-verzui se scoate o picătură cu o baghetă pe placa albă de portelan. Peste picătură se adaugă indicator (1—2 picături) acetat de uranil 0,1% soluție apoasă; colorarea precipitatului din ochiul plăcii albe în cărămiziu arată sfîrșitul titrării.

Se efectuează cel puțin două determinări. Continutul în zinc se dă în oxid de zinc:

$$ZnO\% = \frac{1{,}245 \times 100 \times V \times T}{G}$$

în care:

V este ferocianură titrată, ml;

T — titrul soluției de ferocianură 0,1 *M* în $\frac{\text{g zinc}}{\text{ml sol.}}$

Metoda permite o dozare rapidă a zincului în produsele citate mai sus, fiind utilă în special laboratoarelor de producție din sectorul vopsele și pigmenți.

Laboratorul central de cercetări pentru lacuri și cerneluri

OBIECTIVELE INDUSTRIEI CHIMICE DIN U.R.S.S. ÎN ANUL 1960

Uniunea Sovietică cheltuieşte pentru construirea fabricilor chimice mai mult de 40 000 000 ruble pe zi, iar în următorii şapte ani va intra în funcţiune cîte o fabrică chimică la fiecare zece zile.

În anul 1960, în al doilea an al septenalului, s-au prevăzut pentru industria chimică cu 30% mai multe investiţii decît în anul precedent. Sumele prevăzute în acest an pentru producerea maselor plastice şi cauciucului sintetic sînt cu 100% mai mari decît în anul 1958.

Industria de cauciuc sintetic trece treptat de la alcool etilic obţinut din produse agricole la alcool din gaze naturale şi din petrol. Astfel uzinele chimice din Sumgait au trecut în anul trecut la folosirea alcoolului de sinteză, iar uzinele din Kuibîşev şi Omsk vor începe încă în acest an folosirea gazelor naturale ca materie primă.

De asemenea, capacitatea de producţie a fibrelor artificiale şi sintetice va depăşi la sfîrşitul acestui an cu 60% capacitatea din 1958. Cea mai mare uzină de fibre sintetice a Uniunii Sovietice se construieşte actualmente la Riasan. Alte uzine sînt în construcţie la Krasnoiarsk, Engels şi Barnaul.

În uzina din Kursk se va fabrica fibra neşifonabilă denumită Lavsan.

Capacitatea de producţie a fabricilor de îngrăşăminte sintetice va fi mărită pînă în anul 1965 la circa 31 000 000 t.

O atenţie deosebită a fost acordată obţinerii produselor chimice din petrol şi din gaze ţinînd seamă de avantajele acestora. Amoniacul obţinut din gaze naturale prin sinteză este cu 50% mai ieftin decît amoniacul fabricat ca produs secundar de la cocserie, iar alcoolul etilic din gaze costă, de asemenea, cu circa 50% mai puţin decît cel obţinut din produse agricole. În U.R.S.S. se obţin dintr-o tonă de gaze rezultate din rafinarea petrolului 3 000 m^2 ţesături sau 400—500 kg cauciuc sintetic, sau 300—500 kg mase plastice, respectiv 400 kg alcool etilic.

Uniunea Sovietică posedă zăcăminte inepuizabile de gaze naturale. Cele mai importante sînt în regiunea oraşelor Stavropol şi Krasnodar, în regiunea Volgăi, în Ucraina, în Uzbechistan în Azerbaidjan, în Republica Autonomă Komi, în Siberia şi în Kirghizia. Actualmente se fac pregătiri pentru înlocuirea combustibilului lichid în uzinele de metale neferoase din Kirghizia cu gaze naturale şi se vor construi conducte mari pentru aprovizionarea centrelor industriale.

Noua conductă de gaze de la Buchara la Taşkent va aproviziona cu gaze 80 uzine şi 27 000 locuinţe.

Este de reţinut că în cursul şeptenalului capacitatea de prelucrare a industriei petroliere va fi mărită de 2,3 ori.

CONSFĂTUIRE ASUPRA UTILIZĂRII COMPUŞILOR ELEMENTELOR RARE ÎN INDUSTRIA SILICAŢILOR

Recent a avut loc la Moscova prima consfătuire asupra utilizării combinaţiilor rubidiului, cesiului, stronţiului, litiului şi zirconiului în industria silicaţilor pentru fabricarea sticlelor, emailurilor, glazurilor, pieselor ceramice şi lianţilor.

La lucrările consfătuirii, organizată de Comisia interdepartamentală pentru metale rare de pe lîngă Comitetul de Stat pentru Ştiinţă şi Tehnică de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S., în colaborare cu Societatea Unională de Chimie „D. I. Mendeleev" au participat reprezentanţi ai industriei, Comitetului de Stat al Planificării, Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. şi R.S.S. Bieloruse, ai institutelor de cercetări ştiinţifice şi de învăţămînt superior.

După referatul general al acad. P. P. Budnikov, privitor la posibilităţile lărgite de utilizare a metalelor rare în diferite ramuri ale industriei silicaţilor, s-au prezentat o serie de referate privind introducerea compuşilor sintetici şi naturali ai litiului (spodumen şi lepidolit) în fabricarea semiporţelanului, a emailurilor şi glazurilor uşor fuzibile, lipsite de plumb, a vopselelor ceramice, a sticlăriei de laborator, a cimentului Portland etc. (S. G. Tumanov, S. K. Dubrova, A. Gostev, B. G. Kaldaev, M. I. Gherşman ş.a.).

O deosebită atenţie s-a acordat utilizării combinaţiilor de litiu şi stronţiu ca înlocuitori ai plumbului şi borului la fabricarea glazurilor pentru faianţă a sticlei pentru scopuri medicinale şi a fibrelor armate cu sticlă. S-au prezentat, de asemenea, referate (M. A. Bezborodov, E. S. Pîh) privind utilizarea glazurilor de zirconiu-litiu pentru fabricarea plăcilor ceramice.

AL V-LEA CONGRES AL SOCIETĂŢII INTERNAŢIONALE PENTRU STUDIUL CORPILOR GRAŞI

Congresul şi-a desfăşurat lucrările între 21 şi 23 septembrie 1960, la Gdansk — Republica Populară Polonă.

În cele două şedinţe plenare şi în cadrul celor trei secţiuni, congresul a dezbătut următoarele probleme:

Secţiunea I: Biochimie, nutriţie, microbiologie, chimie şi analiză; materii prime.

Secţiunea a II-a: Tehnologia corpilor graşi alimentari; aparate şi procedee.

Secţiunea a III-a: Tehnologia corpilor graşi tehnici, săpunuri, detergenţi, ceruri, vopsele, verniuri, cosmetice etc.

Comunicările au durat 15 minute şi au fost prezentate în următoarele limbi: rusă, engleză, franceză şi germană.

AL III-A CONGRES INTERNAŢIONAL DE DETERGENŢĂ

Acest congres a avut loc la Colonia între 12 şi 17 septembrie a.c. Lucrările congresului s-au desfăşurat în patru secţiuni subdivizate în grupe, în care s-au dezbătut următoarele probleme:

Secţiunea A. *Chimia agenţilor de suprafaţă.*

Grupa I: Constituţie, sinteză şi fabricaţie.

Grupa a II-a: Proprietăţile agenţilor de suprafaţă.

Secţiunea B. *Fizica suprafeţelor de separaţie.*

Grupa I: Formele şi energetica suprafeţelor de separaţie.

Grupa a II-a: Fenomenele electrice ale suprafeţelor de separaţie.

Grupa a III-a: Coeziunea şi adeziunea.

Grupa a IV-a: Problemele suprafeţelor de separaţie ale sistemelor disperse.

Secţiunea C. *Terminologie, metode de analiză, măsură şi control.*

Grupa I: Nomenclatura agenţilor de suprafaţă.

Grupa a II-a: Metode de analiză.

Grupa a III-a: Metode tehnice de control.

Grupa a IV-a: Folosirea izotopilor radioactivi în cercetare, analiză şi control.

Secţiunea D. *Folosirea agenţilor de suprafaţă în industria textilă, de mase plastice, chimico-farmaceutică şi uleiuri minerale.*

EXPOZIȚIA R.D.G. PENTRU PRODUSE FARMACEUTICE, REACTIVI CHIMICI ȘI STICLĂRIE DE LABORATOR

Cu fiecare nouă manifestare Expoziția permanentă a R.D.G., aduce în elegantul local din B-dul Dacia nr. 28 un nou val de specialiști interesați. Astfel, ultima expoziție organizată între 13 iunie—13 iulie 1960, prezentînd produsele farmaceutice, reactivii și sticlăria de laborator fabricate în R.D.G., a atras un mare număr de chimiști, ingineri, farmaciști și medici.

La intrare, vizitatorii sînt întîmpinați de un panou avînd înscris citatul: „Diviziunea internațională socialistă a muncii este una dintre premisele dezvoltării sistemului economic mondial al socialismului".

În sala din stînga sînt prezentate antireumatice, antinevralgice, antiastmatice, antibiotice, tuberculostatice, narcotice, hipnotice, preparate organoterapice, diuretice, antidiabetice, sedative, vitamine, hormoni, antialergice, antihistaminice, precum și alcaloizi, glicoside, tonice, cardiovasculare, citostatice și hemostatice, fiecare categorie ocupînd cîte o mică vitrină de prezentare.

Produsele chimico-farmaceutice enumerate aparțin întreprinderilor: VEB-Arzneimittelwerk-Dresden Radebeul; Berlin-Chemie-Adlershof; Beropharm, Berlin-Johannisthal; Chemidropha-Werk, Karl Marx Stadt; Chemische Fabrik-Grünau; Chemische Werke Radebeul; Chemisch-pharmazeutisches Werk-Oranienburg; Jenapharm; Leipziger Arzneimittel-Werk; Pharmazeutisches Werk-Halle; Promassol-Werk-Erfurt; Arzneimittel Naumburg-Saale; Chemisch-pharmazeutische Fabrik-Potsdam; Farbenfabrik Wolfen, Leuna Werke Walter Ulbricht — etc.

Alte vitrine prezintă preparate dentare (Dentalchemie-Leipzig), medicamente veterinare (Serumwerk Bernburg), seruri și vaccinuri (Sächsisches Serumwerk A. G.-Dresden, Forschungsinstitut für Impfstoffe-Dresden), cholagoge, vagotonice, diagnostice, spasmolitice, relaxante etc.

Este interesantă pentru noi linia de dezvoltare a fabricației de sulfamide care ocupă o vitrină separată.

Arzneimittel Dresden Radebeul prezintă Euvernil (sulfanilureea) și Depovernil (3-sulfanilamida 6-metoxipiridazina); Berlinchemie-Adlershof prezintă Albucid (para-aminobenzensulfon-acetilamida) atît în tablete cît și în soluții 20%, iar Farbenfabrik Wolfen prezintă atît în tablete cît și în sticle substanțe pure pentru rețeptură: Sulfa-Thiazol Wolfen, Sulfamethin (sulfanilamido-2 4-dimetilpirimidin) și Sulfoguanidin-Wolfen (para-aminobenzensulfanilguanidină).

Tot în seria substanțelor pure pentru rețeptură prezintă Phenilbutazonul Wolfen (3,5-Diazo-1-2 difenil-1,4-n-butil-pirazolidina).

Alt produs interesant este Nifucin sol. 0,2% de Nitrofurfuraldehidsemicarbazona, produsă de Apogepha-Dresden.

Cele cîteva sute de produse expuse arată marile posibilități ale industriei chimico-farmaceutice din R.D.G. și sînt o chezășie a îndeplinirii sarcinilor septenalului, care prevede — după cum indică panoul de prezentare — dublarea producției industriei farmaceutice în intervalul 1958—1965.

O vitrină cu substanțe chimice prezintă mostre de Emulgator K, Emulgator AH, Lasupol, Lasupol EM și Onicetan ale VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben-Elbe și seria de Chloramine fabricate de VEB Fahlberg List Magdeburg, iar VEB Chem. Pharm.-Werke-Oranienburg prezintă esterii etilic și metilic ai acidului paraoxibenzoic.

În fundul sălii sînt prezentați reactivii fabricați de Laborchemie Apolda (aldehidă salicilică, metacloranilină, chinonă, acid percloric de 60 și 70%, molibdat de amoniu, o-nitrofenol, 8-oxichinolină, succinimidă, săruri de K, Na și Pb etc., iar Aropharm Werk, Riesa-Elbe prezintă acidul tioglicolic și sărurile sale.

VEB Berlin-Chemie-Adlershof prezintă Chelaplex I (acid nitrilacetic), Chelaplex II (acid etilendiaminetraacetic) și Chelaplex III (sarea disodică respectivă), xiloză dextrogiră, sarcosină, acid cisteinic, glicină etc.

Feinchemie KG-Schnitz prezintă fiole Testal cu substanțe dozate pentru determinări cantitative și hîrtii indicatoare pentru pH între 1—11.

Ultimele două săli prezintă aparatură de sticlă de laborator sub semnul unui panou care arată că Turingia este patria industriei de sticlărie, fabricînd peste 1 000 tipuri diferite de aparate de sticlă.

VEB Glasswerke Stützerbach prezintă un aparat portativ pentru analiza gazelor de ardere și de generator, cu determinarea CO, CO_2 și oxigenului, de construcție modernă, în cadru metalic, precum și vaporizatoare cu circuit scurt (pentru distilare moleculară) pentru separarea substanțelor cu greutate moleculară mare și vacuum fin de circa 10^{-3} Torr, cu capacitate 100 ml/h produs brut și încălzire electrică (220 V, 200 W) pînă la 250°C fără supraîncălzire; cuptoare electrice de laborator pentru creuzete și capsule și cuptoare tubulare; aparate de bidistilare de 2 l; vaporizator de recirculație cu încălzire electrică pentru recristalizări, preparare de esențe alcoolice, extracții de substanțe solide în vacuum, preparare de extracte din plante sau extracte medicamentoase termosensibile, distilări fracționate etc. la 20 Torr și o capacitate de 2—12 l/oră. Aceeași firmă prezintă aparate pentru metoda Zimmermann-Riedel și pentru analiza elementară după Dennstedt.

O vitrină prezintă un sortiment larg de termometre diferite, seringi medicale. VEB Jena-Glasswerke Schott u. Gen. Jena (Rasotherm) prezintă într-o vitrină baloane cotate de 1 000, 500, 250, 200 și 100 ml cu dop șlefuit, cilindri gradați, microbiurete și electrozi de sticlă, precum și baloane de distilare cu încălzire electrică (220 V și 1 000 W) de 2—20 l.

Jenatherm prezintă filtre de sticlă fritată, pîlnii cu încălzire electrică a plăcii filtrante, pahare Berzelius, Erlenmeyere de vid, cristalizoare și diverse sisteme de filtrare din sticlă.

Această trecere în revistă a ramurilor industriale prezentate în expoziție arată gradul de dezvoltare atins în R.D.G. în producția de medicamente, reactivi și sticlărie de laborator și uriașele perspective care se deschid acestor ramuri de producție datorită eforturilor din septenalul 1958—1965, care vor duce la dublarea producției industriei farmaceutice.

STADIUL ACTUAL AL FOLOSIRII ZAHĂRULUI CA MATERIE PRIMĂ PENTRU FABRICAREA DETERGENȚILOR

Obținerea detergenților din zahăr, adică sinteza zaharozei parțial esterificate cu acizii grași, n-a putut fi realizată prin folosirea metodei clasice, fiindcă clorurile acizilor în prezența piridinei au tendința de a forma derivați complet esterificați, care fiind prea lipofili sînt complet insolubili în apă.

Încercările de esterificare directă a zahărului cu ajutorul trigliceridelor, pe baza considerentului teoretic că cele opt grupe hidroxilice ale zahărului vor permite o reesterificare, din punct de vedere statistic, față de cele numai trei grupe hidroxilice ale glicerinei, nu au dat nici un rezultat. Aceasta se datorește faptului că cele trei grupe hidroxilice ale zahărului reacționează în condițiile obișnuite de lucru și astfel probabilitatea de reesterificare este foarte mică.

Rezultate bune au fost obținute prin folosirea esterilor metilici ai acizilor grași. Reacția de reesterificare tinde spre un echilibru, însă acesta poate fi deplasat prin evaporarea continuă a metanolului din sistem. Pentru a putea executa reacția în condiții bune trebuie întrebuințat un solvent care dizolvă ușor atît zahărul hidrofil cît și esterul metilic al acidului gras hidrofob. În afară de aceasta, solventul trebuie să fie stabil în mediu alcalin și lipsit atît de grupe

NH cît şi de grupe hidroxilice, pentru a evita formarea amidelor, respectiv a esterilor.

Solvenţii care corespund acestor condiţii sînt dimetil-formamida, dimetil-sulfoxidul şi pirolidina, care sînt accesibili din punct de vedere practic. Solventul preferat este dimetilformamida, iar drept catalizator se întrebuinţează carbonat de potasiu. Mediul de reacţie trebuie să fie complet anhidru şi bine agitat. Se lucrează la 90° C şi la o presiune de 90 mm col. Hg, timp de cîteva ore. Zahărul trebuie să fie în exces.

După terminarea reacţiei, catalizatorul se neutralizează, solventul se elimină prin distilare şi detergentul se separă cu ajutorul apei sau al butanolului.

Din punct de vedere al rentabilităţii, există părerea greşită că zahărul nu poate concura cu oxidul de etilenă, folosit în cantităţi mari la sinteza detergenţilor neionici. De fapt însă, preţul actual al oxidului de etilenă este cel puţin de două ori mai mare ca cel al zahărului. În afară de acest avantaj zahărul este mai hidrofil decît oxidul de polietilenă şi astfel detergenţii obţinuţi din zahăr pot fi folosiţi şi în apă fierbinte. Esterii zaharozei sînt compuşi solizi, spre deosebire de derivaţii oxidului de etilenă. Ei se prezintă în stare pură ca substanţe incolore, inodore şi fără gust, fiind comestibile şi neiritante. Din punct de vedere calitativ ei pot fi comparaţi şi cu alţi detergenţi.

Un adaos de 25—30% ester la săpun elimină complet formarea precipitatului de săpun de calciu în apă dură. Insecticidele şi ierbicidele pot fi emulsionate cu ajutorul acestor detergenţi.

Esterii zaharozei pot fi folosiţi ca emulgatori netoxici în industria alimentară.

OBTINEREA CONCOMITENTĂ A ACETILENEI ŞI A ETILENEI DIN HIDROCARBURI SATURATE

Prin cracarea hidrocarburilor inferioare saturate, cu ajutorul unei metode noi, s-a putut obţine concomitent, cu randamente bune, acetilenă şi etilenă.

Cercetarea a avut scopul de a elimina consumul ridicat de curent electric, necesar la procedeul cu arc electric, operaţiile ciclice la metoda cuptorului regenerativ şi micşorarea consumului de oxigen, relativ ridicat la metoda de ardere parţială. Toate aceste neajunsuri au fost eliminate prin amestecarea rapidă şi completă a hidrocarburilor, care servesc drept materii prime, cu gaze de ardere fierbinţi.

Folosind drept materii prime propan sau benzină s au obţinut conversii de acetilenă şi etilenă pînă la 56 respectiv 58%.

Drept combustibil s-a întrebuinţat gaz metan preîncălzit şi amestecat cu oxigen sau aer.

Procedeul a fost aplicat timp de un an într-o staţie pilot, cuptoarele avînd o capacitate de circa 500 t/an.

Instalaţia pilot lucrează în modul următor :

Combustibilul se preîncălzeşte într-un preîncălzitor şi se trimite într-un arzător montat în interiorul camerei de combustie, cu ajutorul unei cantităţi exact măsurate de oxigen sau aer, de asemenea preîncălzit într-un alt preîncălzitor. Gazele arse provenite din camera de combustie intră cu o viteză mare în zona de amestecare a camerei de reacţie, unde intră concomitent hidrocarbura, care a fost cracată. Aceasta este, de asemenea, preîncălzită într-al treilea preîncălzitor şi amestecată cu o cantitate mică de abur de joasă presiune. Amestecul de gaze intrat în zona de reacţie se crachează apoi în camera de reacţie. Amestecul de reacţie rezultat se răceşte brusc cu apă, în vederea evitării descompunerii acetilenei. Ca produse secundare se formează cantităţi mici de gudron şi cărbune.

Camera de combustie, zona de amestecare şi camera de reacţie sînt construite din oxid de zirconiu stabilizat, învelişul fiind din argilă refractară. Cuptoarele experimentale sînt aşezate orizontal. Temperatura de ardere a gazului de combustie a fost de circa 2 000°C, cînd acesta a fost preîncălzit la 600° C.

Compoziţia gazului rezultat la cracare a variat după condiţiile de reacţie. S-au obţinut gaze cu un conţinut de 33 pînă la 82,6% acetilenă.

LINIA DE DEZVOLTARE A INDUSTRIEI DE AZOT DIN R.P.U.

Avantajele folosirii îngrăşămintelor azotoase sînt evidente. Pe baza încercărilor practice s-a putut calcula că prin folosirea unei tone azot pur (sub formă de îngrăşăminte) se poate obţine un plus de 15,5 t la grîu, 81,3 t la cartofi, 90 t la sfeclă de zahăr şi 196 t la sfeclă furajeră. Cu toate că industria de azot din R.P.U. a produs în anul 1959 o cantitate de îngrăşăminte corespunzătoare la 48 652 t azot pur, această cantitate este relativ redusă, faţă de producţia altor ţări ; 91,3% din azotul produs a fost utilizat în agricultură, iar restul pentru scopuri industriale. Se pare că într-un viitor apropiat industria maselor plastice şi a fibrelor sintetice va deveni un consumator important de amoniac.

După aprecierea specialiştilor, agricultura din R.P.U. are nevoie de 80—85 kg azot pur pe hectar, în vederea obţinerii rezultatelor optime. Acest necesar depăşeşte de cîteva ori producţia actuală de azot. În cadrul investiţiior realizate în anii 1950—1955 pentru industria chimică, 23% a fost utilizat pentru dezvoltarea industriei azotului. Această proporţie va fi menţinută şi în al doilea cincinal, începînd din anul 1961. Avînd în vedere că, capacitatea de prelucrare a cărbunelui din R.P.U. este redusă, se obţin numai cantităţi relativ reduse de sulfaţi de amoniu, din care cauză acesta nu poate fi considerat ca o sursă importantă de amoniac. Producţia totală a industriei de azot din R.P.U. în anul 1965 va creşte de 4.5 ori faţă de producţia din 1958 şi astfel se va dispune de 20,6 kg azot pe hectar teren cultivabil. Mărirea producţiei de azot va fi posibilă prin înfiinţarea Combinatului chimic din Borsod în regiunea Kazincbarcika şi a Combinatului chimic din Tiszapalkonya. Uzina de azot din Pét nu va mai fi mărită decît într-o măsură mică, din cauza lipsei de spaţiu şi de apă.

Fabrica de la Tiszapalkonya se construieşte cu ajutorul Uniunii Sovietice şi va avea o capacitate de 100 000 t/an amoniac, iar fabrica din Kazincbarcika îşi dublează producţia pînă în anul 1963, atingînd o capacitate de 72 000 t/an amoniac. Industria de azot din R.P.U. întrebuinţează actualmente exclusiv cărbune ca materie primă, ori în ultimii 10—15 ani folosirea gazelor de cocs, gazului de sinteză şi a hidrogenului obţinut prin electroliză a devenit mai puţin importantă, faţă de materiile prime moderne, cum sînt gazul metan şi hidrocarburile provenite de la industria petrochimică. Prin folosirea gazului metan sau a motorinei ca materie primă pentru obţinerea gazului de sinteză, acesta poate fi obţinut incomparabil mai ieftin decît prin arderea cocsului. Se prevede, de asemenea, arderea parţială a gazului metan, în vederea obţinerii acetilenei şi obţinerii amoniacului din gazele reziduale. În anul 1965 industria de amoniac sintetic va întrebuinţa ca materie primă gaz metan într-o proporţie de 80%.

Concomitent cu mărirea producţiei se vor moderniza metodele de fabricaţie. La Combinatul chimic din Borsod conversia monoxidului de carbon va fi efectuată sub presiune, ceea ce înseamnă o economisire importantă de energie. La Tiszapalkonya gazul folosit pentru sinteză va fi purificat prin spălare cu azot lichid la o presiune de 28 at.

Îmbunătăţirea consumurilor specifice constituie o preocupare permanentă pentru specialişti. Se prevede micşorarea consumului de gaz de sinteză de la 3465 m^3 la 3 300 m^3 pentru o tonă de amoniac. Consumul de curent electric va fi scăzut concomitent cu circa 3,2%.

Cele două fabrici de îngrăşăminte azotoase din R.P.U. produc actualmente un salpetru amoniac calcaros cu un conţinut de 25% azot. Se va produce în viitor azotat de amoniu granulat şi se prevede, de asemenea, în planul de perspectivă înfiinţarea unei fabrici de uree în cadrul Combinatului chimic de la Tiszapalkonya, în vederea măririi sortimentului de îngrăşăminte agricole. Institutul de cercetări pentru industria chimică grea a elaborat şi a experimentat semiindustrial o metodă de obţinere a îngrăşămintelor mixte prin tratarea fosfaţilor cu acid azotic.

Se obţine un produs care conţine azot şi P_2O_5 în proporţie de aproximativ 1 : 1.

Folosirea îngrăşămintelor azotoase lichide (amoniac lichefiat, soluţie apoasă de amoniac, soluţie apoasă de azotat de amoniu, saturată cu amoniac) este deocamdată împiedicată prin diversi factori tehnici şi economici şi din cauza investiţiilor importante necesare. Totuşi folosirea îngrăşămintelor lichide va fi introdusă treptat în agricultura din R.P.U.

FOLOSIREA RĂŞINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN R.P.U.

În ultimii 10—13 ani au fost introduse tipurile obişnuite de schimbători de ioni în industrie şi în cercetare. Unele metode au fost modificate şi dezvoltate şi au fost efectuate cercetări pentru obţinerea răşinilor sintetice.

S-a elaborat o metodă practică pentru modificarea procedeului Solvay, prin folosirea schimbătorilor de ioni. Se întrebuinţează o răşină polistiren-sulfonică, încărcată cu ioni de sodiu, prin care trece o soluţie de carbonat de amoniu. Se obţine o conversie de 97—98%. Răşina încărcată cu ionii de amoniu se spală şi se regenerează cu o soluţie de NaCl rezultînd o soluţie NH_4Cl. Aceasta se tratează cu hidroxid de calciu, amoniacul eliberat se transformă în soluţie apoasă cu ajutorul bioxidului de carbon în carbonat de amoniu, care se recirculă pentru proxima şarjă. Se obţine o soluţie de carbonat de sodiu 20% şi ca produs secundar, o soluţie de $CaCl_2$. Procedeul a fost încercat pe scară semiindustrială.

S-a pus la punct purificarea apei oxigenate cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Dificultatea a constat în faptul că schimbătorul de ioni catalizează descompunerea perhidrolului.

Prin prepararea şi folosirea unei răşini puternic bazice şi rezistente, această dificultate a fost înlăturată. Condiţiile esenţiale sînt o temperatură joasă de funcţionare şi eliminarea completă a ionilor de hidrogen din sistem, prin schimbătorul de ioni.

În anul 1956 a fost construită în R.P.U. o instalaţie industrială de rafinare a zahărului cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Rafinarea are loc în trei faze, şi anume :

1. Decalcificarea soluţiei de zahăr cu ajutorul unui schimbător încărcat cu ioni de sodiu.

2. Schimbul ionilor de sodiu cu ioni de amoniu.

3. Folosirea unui schimbător puternic bazic, pentru schimbarea ionilor de amoniu cu ionii de hidroxil.

Se obţine un randament de 90% raportat la zahăr rezultînd un zahăr foarte pur. Se obţin, ca produs secundar, amino-acizi pentru industria farmaceutică. Ca material de construcţie se întrebuinţează fier, deoarece se lucrează la pH de peste 7. Toate produsele chimice utilizate în procesul tehnologic, cu excepţia clorurii de sodiu şi a clorurii de calciu se regenerează. Din leşia mumă rezultată de la cristalizarea zahărului, care conţine mai ales zaharuri invertite, se prepară mel artificial. Se obţin, de asemenea, săruri de potasiu. Dintre amino-acizii obţinuţi se menţionează în special betaina şi acidul glutamic.

Acidul lactic alimentar se obţine pe scară industrială cu ajutorul schimbărilor de cationi. Instalaţia funcţionează din anul 1951. Acidul lactic chimic pur, incolor, se obţine, de asemenea, prin folosirea consecutivă a unui schimbător de cationi şi a unui schimbător de anioni.

Acidul butiric se obţine ca produs secundar de la fermentarea aceton-butanolică, cu ajutorul unui schimbător de ioni iminic indigen, Mykion G.

Pentru eliminarea unor substanţe toxice din rachiuri ca, de exemplu, acidul cianhidric şi acidul sulfuros, fără influenţarea gustului şi a aromei în mod nefavorabil, a fost folosit schimbătorul indigen anionic Mykion PP, care este un condensat difenilolalcan-polietilenpoliamin-formaldehidic, de bazicitate mijlocie.

Din sucul de presare a tutunului a fost obţinută nicotină, cu ajutorul unei baterii cu 4 coloane.

Morfina a fost obţinută din soluţii apoase şi din solvenţi cu ajutorul schimbătorului indigen Mykion PSM, care a dat rezultate mult mai bune decît produsele străine.

Oxitetraciclina şi produse antibiotice similare au fost obţinute cu ajutorul răşinilor puternic cation active.

Alte aplicaţii practice şi industriale sînt obţinerea apei sterile şi complet demineralizate, avînd o rezistenţă specifică de $10^{-6}\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ purificarea sărurilor de zinc cu ajutorul schimbătorilor selectivi, eliminarea urmelor de metale şi de acizi din vin, demineralizarea dextrozei şi a fructozei şi catalizarea unor procese chimice.

Institutul de cercetări pentru mase plastice din Budapesta a elaborat în cursul ultimilor 10 ani tipuri standard de schimbători de ioni pe lîngă unele produse speciale. Se obţin răşini fenolice cu grupe sulfoacide în mediu apos, sub formă de perle avînd o capacitate de schimb de 23—25 g CaO/l răşină. Se fabrică două tipuri de răşini stiren sulfonice : Mykion PS şi PSM poros, ambele sub formă de perle, avînd diametre de 0.1—2 mm.

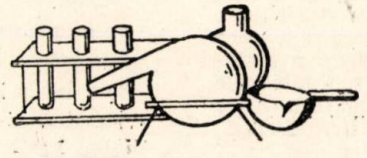
Au fost elaborate, de asemenea, metode pentru obtinerea răsinilor carboxilice polimetacrilice (Mykion MK şi MKM, cel din urmă fiind poros).

Schimbătorul de anioni pe bază de polietilen-poliamină Mykion PP scindează sărurile de amoniu, nu însă sărurile de sodiu.

Răşina iminică Mykion G este un derivat al guanidinei condensate cu oxicetonă, care poate fi folosită, între altele, la eliminarea acidului silicic din apă.

Produsul Mykion PA este un schimbător anionic pe bază de stiren, care conţine grupe cuaternare de amoniu.

Se obţin experimental, de asemenea, răşini de adsorbţie pentru eliminarea impurităţilor acide, bazice şi neutre şi membrane din răşini schimbătoare de ioni.



În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

APLICAREA INDUSTRIALĂ A COMPUȘILOR ORGANOMETALICI AI TITANULUI În ultimii zece ani au fost efectuate numeroase cercetări asupra obținerii compușilor organici ai titanului. Pînă în prezent au fost descriși aproximativ 150 compuși, care pot avea o utilizare industrială.

Compușii de titan cu o legătură directă Ti-C au putut fi obținuți abia în ultimii 5—6 ani. Acești compuși pot fi obținuți numai atunci cînd atomul de titan este legat de doi sau trei substituenți electronegativi, ca de exemplu în cazul tri-izo-propoxidului de fenil-titan :

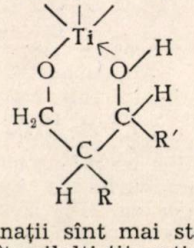
$$C_6H_5Ti\,(OC_3H_7)_3$$

Din punct de vedere chimic sînt mai stabili compușii similari ai ciclopentadienului. Compușii bisciclopentadienil au o utilizare industrială servind drept catalizatori la fabricarea polietilenei la presiune joasă, în prezența trietil-aluminiului. Rezultă polimeri avînd o structură mai mult liniară decît polietilena de tip Ziegler și o greutate moleculară mai mare.

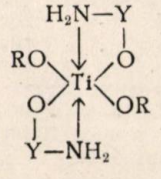
Au fost recent elaborate metodele industriale pentru obținerea alcoxi-titanaților. Se întrebuințează drept materie primă tetraclorură de titan care se transformă în compuși alcoxi cu ajutorul unui alcool, în prezența amoniacului gazos, într-un solvent inert. La un alt procedeu se obțin compușii alcoxi ai titanului din disulfură de titan și alcoolul respectiv prin încălzire sub reflux :

$$4ROH + TiS_2 \longrightarrow Ti(OR_4) + 2H_2S$$

Prin transesterificarea sau alcooliza alcoxi-titanaților se pot obține titanații alcoolilor superiori ai glicolilor, etanolaminelor etc. Titanații de glicol formează compușii complecși de tip



Aminoalcool-titanații sînt mai stabili din punct de vedere chimic decît ceilalți titanați și formează soluții apoase care nu se hidrolizează, avînd o structură de tip chelat :



Printr-un adaos de cantități mici de apă sau de acizi organici monobazici se pot obține din alchil-titanați compuși policondensați, care au probabil o structură înlănțuită.

Compușii alcoxilici se întrebuințează mai ales la fabricarea lacurilor și vopselelor ca liant sau ca agenți de gelifiere, de întărire, de reticulare etc.

Titanatul de butil polimerizat, cu un conținut de circa 65% bioxid de titan servește la obținerea vopselelor foarte rezistente la coroziune și la temperaturi înalte.

Chelații și acilații esterilor de titan pot servi ca agenți de dispersare pentru pigmenți, antioxidanți etc.

Cantități mari de alchil-titanați sînt întrebuințate la hidrofobizarea textilelor și a pielii. Ei sînt recomandați, de asemenea, la impermeabilizarea cărămizilor, azbocimentului și în general la hidrofobizarea materialelor poroase de construcție în combinație cu ceruri.

Alcoxi-titanații și alcoxi-clor-titanații au o întrebuințare importantă drept catalizatori de polimerizare — mai ales în combinație cu alchilii și clor-alchilii de aluminiu — la fabricarea polietilenei. Ei pot fi, de asemenea, întrebuințați la polimerizarea olefinelor, în general a compușilor vinil-aromatici etc.

Alcoxizii bimetalici, avînd formula generală $M_2[Ti(OR)_6]$ sau $M'[Ti(OH)_6]$ unde M înseamnă sodiu, potasiu sau litiu, iar M' calciu, bariu sau stronțiu sînt întrebuințați drept catalizatori în special la obținerea policarbonaților liniari cu puncte de topire ridicate. Policarbonații obținuți cu ajutorul acestor catalizatori au proprietăți importante.

Titanatul de butil și octilen-glicol-titanatul sînt întrebuințați ca agenți de reticulare a rășinilor folosite în cerneluri. Titanatul de butil servește, de asemenea, la obținerea coloranților ftalocianinici de mare puritate. Alchil-titanații inferiori promovează aderența între două suprafețe diferite prin faptul că formează pe suprafețe polare o peliculă subțire și aderentă de bioxid de titan, care apoi servește ca suport pentru vopsele, mase plastice etc. asupra metalelor, sticlei sau hîrtiei. În acest fel se pot obține pelicule laminate combinate din polietilenă și celofan sau polietilenă și poliesteri.

Cu uleiuri semisicative suflate, alchil-titanații formează uleiuri gelifiate, care pot servi la fabricarea linoleului. Produsele de condensare complexă obținute prin reacția alchil-titanaților cu diferiți oxiacizi, ca de exemplu : acidul lactic, glicolic, tartric, gliceric, citric etc. servesc ca agenți de gelifiere în special pentru emulsii fotografice, sau cu un adaos de diamine sau etanolamine, la rășini epoxilice.

Rezistența hîrtiei în stare umedă poate fi îmbunătățită cu ajutorul titanatului de butil. Acest tratament reduce de asemenea permeabilitatea hîrtiei față de apă și de vapori de apă. Titanații de lauril și de oleil servesc ca stabilizatori față de căldură și lumină, pentru clorură de polivinil.

Diclor-diacetatul de titan este recomandat ca agent de ignifugare, în combinație cu triclorură de stibiu.

Carboxilații polimeri de titan se obțin prin reacția acizilor alifatici monobazici superiori cu tetraclorură de titan în prezența apei, în soluție de dioxan. Aceste

produse sînt solubile în solvenţi organici şi pot servi ca agenţi de dispersie pentru negru de fum şi pigmenţi. Lactaţii de titan se obţin prin reacţia sulfatului de titanil cu lactatul unui metal alcalinoteros, în prezenţa unor alcali solubili. Ei pot servi ca agenţi de mordansare la vopsirea textilelor şi a pielii, precum şi ca agenţi de reticulare pentru compuşii celulozici, pentru alcool de polivinil etc.

Recent au fost obţinuţi compuşi care conţin în molecula lor concomitent titan şi siliciu. Compuşii, avînd formula generală $(R_2SiO)_nTi$, unde R înseamnă un radical de hidrocarbură sau o hidrocarbură halogenată, se obţin din acil-oxisilani $R_3SiOOCR'$ cu alchili-titanaţi $Ti(OR'')_4$.

Aceşti compuşi pot servi la hidrofobizarea textilelor şi la întărirea răşinilor siliconice.

Silil-titanaţii se obţin prin reacţia silanilor cu tetrahalogenuri de titan şi cu o sare a unui acid gras inferior cu un metal alcalin.

010—1—017

DESCOMPUNEREA REDUCTIVĂ A IPSOSULUI CU AJUTORUL OXIDULUI DE CARBON În vederea obţinerii acidului sulfuric din materii prime ieftine şi abundente, s-a efectuat un studiu cantitativ asupra transformării sulfatului de calciu în bioxid de sulf şi oxid de calciu. Se pare că această metodă este mai simplă decît procedeul de obţinere a bioxidului de sulf şi concomitent a cimentului din sulfat de calciu, practicat în unele ţări din Europa.

Sulfatul de calciu reacţionează la temperatură înaltă cu bioxid de carbon, descompunîndu-se în bioxid de sulf şi oxid de calciu, conform reacţiei:

$$CaSO_4 + CO \rightarrow CaO + SO_2 + CO_2$$

Această reacţie este endotermă şi de aceea este favorizată la temperaturi înalte, la circa 1 200°C. Pe lîngă această reacţie principală mai are loc o reacţie secundară exotermă, care este deci favorizată la temperaturi mai reduse şi la presiune parţială mai mare a oxidului de carbon:

$$CaSO_4 + 4CO \rightarrow CaS + 4CO_2$$

În jurul temperaturii de circa 1 140°C şi la presiune normală însă, sulfura de calciu nu poate exista în prezenţa sulfatului de calciu, din cauza reacţiei de mai jos:

$$3CaSO_4 + CaS \rightarrow 4CaO + 4SO_2$$

Încercările de laborator au arătat că descompunerea ipsosului cu ajutorul oxidului de carbon în concentraţii joase este avantajoasă din punct de vedere cinetic şi termodinamic.

Viteza de desulfurare a sulfatului de calciu depinde de temperatură, de compoziţia gazului de alimentare a reactorului, de viteza curentului de gaz şi de fineţea particulelor de sulfat de calciu. Reacţiile secundare pot fi reduse la minimum dacă se lucrează la temperaturi înalte, la concentraţii reduse de oxid de carbon şi prin adăugare de bioxid de carbon la gazele de alimentare. Proporţia optimă între bioxid de carbon şi oxid de carbon este de 5—6 : 1. Compoziţia optimă a gazului de alimentare al reactorului a fost următoarea: 4% CO, 20% CO_2, 5% SO_2 şi 71% N_2. Dimensiunea optimă a particulelor de sulfat de calciu a fost fracţiunea —7+8 ochiuri a sitei standard Tyler. Descompunerea sulfatului de calciu a fost completă şi rapidă în cazul cînd aceste condiţii au fost respectate.

010—1—018

FIXAREA AZOTULUI Azotul din atmosferă poate fi fixat prin arderea propanului în aer preîncălzit. Aerul se încălzeşte în schimbători de căldură ceramici la 1 500°C şi propanul se arde în această atmosferă. Se obţine o temperatură de aproximativ 2 700°C, la care se formează oxid de azot, cu un randament de 3,7%. Arderea propanului are loc într-un cuptor construit din cărămizi de oxid de zirconiu şi izolat cu cărămizi de oxid de magneziu şi cu vată minerală. Durata reacţiei este de circa 0,1 s la o presiune de 8—12 kg/cm². Gazele de combustie fierbinţi sînt răcite brusc într-un refrigerent. S-a pus în funcţiune o staţie pilot de laborator pentru obţinerea oxidului de azot după metoda descrisă.

010—1—019

Chimie organică

FOLOSIREA HALOGENURILOR ORGANICE ALE ALUMINIULUI DREPT CATALIZATORI DE HIDROGENARE Bromurile de etil-aluminiu avînd o compoziţie aproximativ de $Al_2(C_2H_5)_3Br_3 \sim Al_2(C_2H_5)_{1,5}Br_{4,5}$ pot servi drept catalizatori la hidrogenarea tetralinei la decalină, la 350°C şi la presiune de aproximativ 200 kg/cm² într-o proporţie de 5%. Catalizatorul propriu-zis este probabil o substanţă solidă de descompunere a compusului de organo-aluminiu.

010—2—014

FOLOSIREA ACIDULUI PEROXI-TRIFLUORACETIC CA OXIDANT Acidul peroxi-trifluoracetic CF_3COOOH a fost întrebuinţat la oxidarea hidrocarburilor aromatice. În mod practic, benzenul şi homologii au fost trataţi cu 1,5 echivalenţi de acid perfluoracetic în soluţie de clorură de metilen. Produsele de reacţie, chinonele şi fenolii au fost separate prin cromatografiere.

S-a constatat că benzenul şi toluenul nu pot fi hidroxilaţi în condiţiile reacţiei, însă din *m*-xilen s-au obţinut *m*-2-xilenol, *m*-4-xilenol, *m*-xilen-hidrochinonă şi *m*-xilen-chinonă.

Fenolii supuşi oxidării cu acid peroxi-trifluoracetic au dat chinonele corespunzătoare, dintre care unele nu au putut fi obţinute pînă în prezent prin oxidare directă.

010—2—015

VALORIFICAREA LEŞIILOR BISULFITICE REZIDUALE S-a elaborat o nouă metodă de valorificare energetică a leşiilor bisulfitice reziduale. Leşia bisulfitică, cu un conţinut de circa 4% substanţe organice se încălzeşte la o temperatură de peste 350°C, iar apoi se introduce aer la o presiune de cîteva sute de atmosfere. În aceste condiţii, materialul organic se carbonizează, degajînd o cantitate mare de căldură şi abur.

O nouă instalaţie, care este în curs de montare, va livra 120 t abur/oră. Un alt avantaj îl constituie faptul că apele reziduale după „arderea" umedă a compuşilor organici pot fi lăsate în rîuri, fiind complet nevătămătoare.

010—2—016

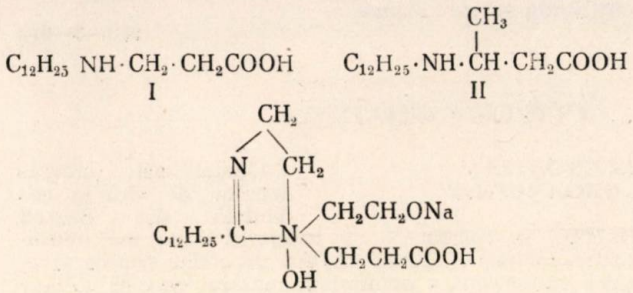
OBŢINEREA PROPILENEI ŞI A IZOPRENULUI PRIN DEHIDROGENARE SELECTIVĂ S-a construit o instalaţie semi-industrială care serveşte la obţinerea propilenei şi a izoprenului prin dehidrogenare catalitică din propan, respectiv din hidrocarburile saturate C_5. Hidrocarburile parafinice preîncălzite sînt introduse într-un reactor construit din oţel-carbon, unde trec printr-un catalizator din oxid de crom-oxid de aluminiu, la 600°C.

Din propan se obţine propilena cu un randament de 77%, iar din hidrocarburile C_5, care conţin *n*- şi *i*-pentan, precum şi penten, 41% izopren. Gazele calde care ies din reactor sînt răcite brusc cu ulei, trecînd printr-o instalaţie de separare. Parafinele netransformate sînt recirculate.

010—2—017

DETERGENŢI AMFOTERI CU PROPRIETĂŢI BACTERICIDE Proprietăţile dezinfectante ale agenţilor superficiali activi amfoterici au fost descoperite recent. Valoarea şi importanţa lor practică a fost scoasă în evidenţă la primul congres internaţional asupra agenţilor superficial activi, care a avut loc la Paris în anul 1954.

Actualmente se cunosc o serie de compuşi de acest tip, ca de exemplu dodecil-ß-alanina (I), acidul dodecil-β-aminobutiric (II), un derivat imidazolic miranol (III) şi dodecil-di-(aminoetil)-glicina (IV)



I II

III

IV

Aminoacizii organici au o tendinţă accentuată de a forma micele în soluţii apoase. Concentraţia critică micelară la care tensiunea superficial activă are valoarea minimă este 0,2—0,4 g/l, faţă de 1—2 g/l cît este la agenţii anionici, respectiv cationici. Concentraţia critică micelară depinde de *p*H-ul soluţiei şi creşte în domeniul acid.

Structura chimică şi numărul atomilor de azot au o influenţă mare asupra acţiunii bactericide. Prin mărirea numărului atomilor de azot în moleculă, acţiunea bactericidă creşte.

Dodecil-di-(aminoetil)-glicina (dodicin) diferă foarte mult de aminele simple şi de compuşii cuaternari, din punct de vedere al activităţii microbiologice. Dodicinul distruge în 10 min, în concentraţii de 0,1—0,2%, bacilul tuberculozei într-o suspensie apoasă, spre deosebire de bazele cuaternare care nu au această proprietate. Dodecinul are, de asemenea, o activitate fungicidă.

Agenţii superficiali activi amfoteri au o toxicitate redusă. Ei sînt aproximativ de zece ori mai puţin toxici decît bazele cuaternare întrebuinţate ca dezinfectanţi.

Este de remarcat că în timp ce agenţii superficiali activi cuaternari au o putere bacteriostatică mult superioară efectului lor bactericid, la dodicin aceste două activităţi sînt aproximativ egale.

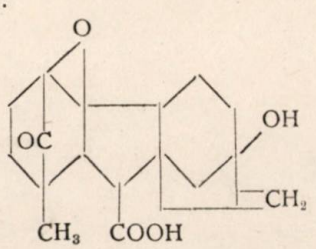
Aceşti compuşi interesanţi au fost intens cercetaţi în ultimii ani atît în laborator, cît şi în practică, pentru dezinfecţie şi sterilizare, dînd cele mai bune rezultate.

010—2—018

Agrochimie

UN NOU FACTOR DE CREŞTERE — GIBERELIN A_5

Un nou acid, factor de creştere a fost izolat din boabe de fasole necoapte. Acestea conţin 1 mg/kg giberelin A_5, care are un p.t. = 260—261°C. Pe baza reacţiei chimice s-a propus pentru giberelin A_5, formula brută de $C_{19}H_{22}O_5$ şi următoarea formulă structurală :



Proprietăţile biologice ale acestui compus sînt similare cu cele ale giberelinului obţinut din microorganisme.

010—6—011

O NOUĂ FOLOSIRE A MOLIBDENULUI ÎN AGRICULTURĂ

Se ştie că molibdenul este un microelement care are un rol foarte important la fixarea azotului din atmosferă şi la sinteza aminoacizilor. Pînă în prezent a fost întrebuinţat molibdatul de sodiu ca îngrăşămînt, sub formă de soluţie pentru sol. Cercetări recente au arătat că este mai economică metoda de tratare directă a seminţelor cu compuşi de molibden.

Prin folosirea acestei metode s-au putut obţine creşteri importante ale recoltei, în special acolo unde solul are un conţinut mai redus în molibden.

010—6—012

ÎNGRĂŞĂMÎNT POTASIC LIBER DE CLORURI

A fost obţinut un sulfat dublu, greu solubil, $K_2SO_4CaSO_4H_2O$ din cainit şi clorură de potasiu în exces, cu ipsos. Sulfatul dublu se precipită, pe cînd clorura de magneziu, clorura de potasiu şi clorura de sodiu, care sînt prezente ca impurităţi rămîn în soluţie. Sărurile de potasiu pot fi recuperate prin evaporarea soluţiei. Sulfatul dublu de potasiu şi de calciu se obţine cu un randament de 78%, raportat la conţinutul de potasiu al amestecului de reacţie.

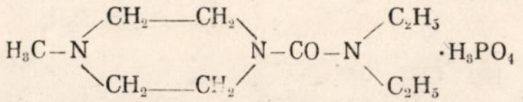
Îngrăşămintele cu potasiu, libere de clor, se întrebuinţează la cultivarea plantelor care sînt sensibile la ioni de clor, ca de exemplu tutunul. Încercările practice executate în U.R.S.S. au arătat că prin utilizarea acestui îngrăşămînt se pot obţine recolte mult sporite de cartofi, sfeclă de zahăr, tutun etc.

010—6—013

Biochimie şi medicamente

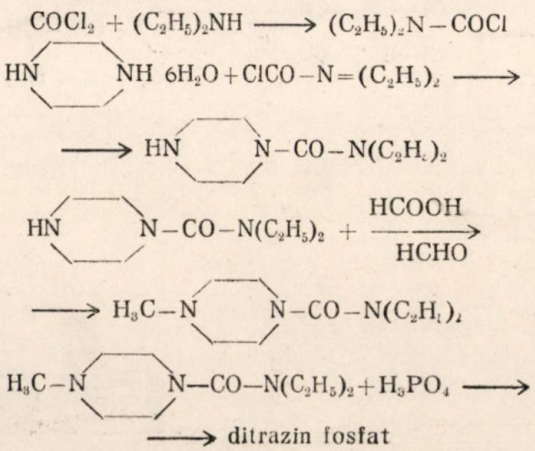
FOSFATUL DE DITRAZIN

Ditrazin fosfatul este un medicament antihelmintic, derivat de piperazină, sintetizat de S. I. Serghievskaia şi colaboratorii de la Institutul VNIHFI :



1-Dietil-carbaminoil-4-metil-piperazin-fosfatul şi-a căpătat un renume binemeritat în practica medicală în tratamentul ascaridozei, dictiocaulozei şi müleriozei, fiind un preparat de mare consum în practica veterinară şi avînd o mare importanţă economică.

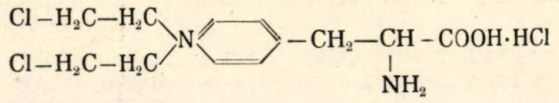
Sinteza fosfatului de ditrazin a fost realizată după următoarea schemă :



Dietilcarbaminoil-clorura s-a obținut prin tratarea unei soluții dicloretanice de dietilamină cu soluție dicloretanică de fosgen. Produsul obținut s-a condensat cu hexahidratul piperazinei în alcool absolut, iar dietilcarbaminoil piperazina s-a metilat cu acid formic de 80%. 1-Dietilcarbaminoil-4-metil-piperazina a fost transformată în fosfat prin tratare cu acid fosforic în dicloretan la rece.

010—5—009

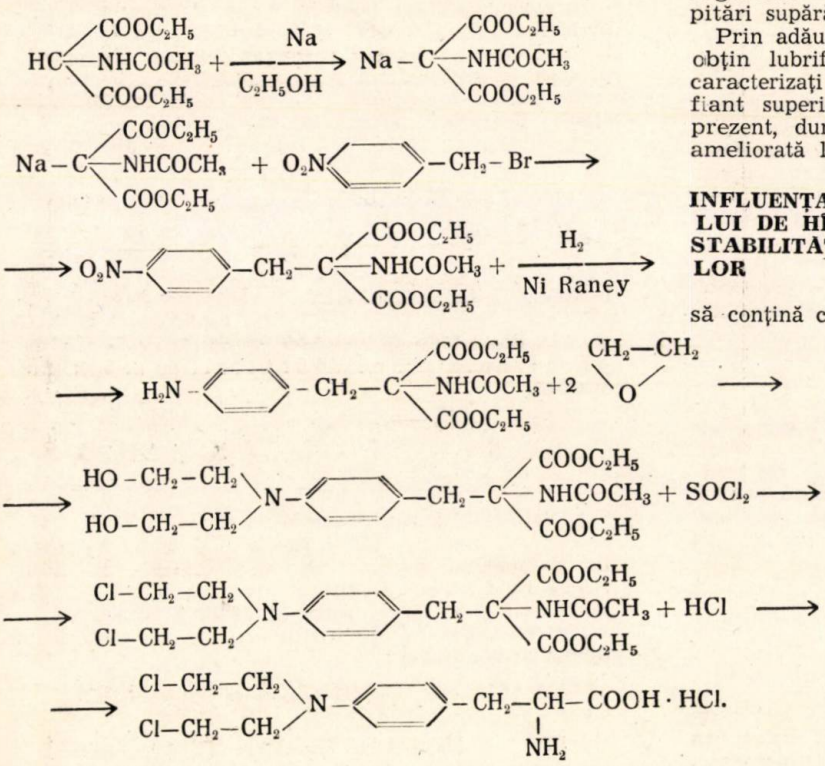
SARCOLIZINA Dintre β-cloretilaminele din seria aromatică, la Institutul de patologie experimentală și terapia cancerului, a fost sintetizat recent clorhidratul de *p-di*-(2-cloretil)-amino-fenilalanină.



Acesta s-a arătat a fi cel mai activ produs din seria β-cloretilaminelor, în tratamentul unor forme de cancer. Produsul a căpătat denumirea de sarcolizină.

Substanța este o pulvere cristalină, incoloră, solubilă în apă, alcool metilic, etilic, insolubilă în alți solvenți organici, avînd p.t. 179—182°C. (desc).

Schema de preparare poate fi reprezentată astfel :



Esterul acetilaminomalonic se sodează și se condensează cu bromura de *p* nitrobenzil. Produsul obținut se reduce și se condensează cu etilen-oxid. Produsul de condensare se tratează cu clorura de tionil, iar apoi se saponifică și se decarboxilează parțial, obținîndu-se sarcolizina.

010—5—010

Probleme diverse

BENTONITĂ „ORGANOFILĂ“ Cercetătorii laboratorului de chimie coloidală din Szeged (R.P.U.) în colaborare cu specialiștii din mai multe uzine, au pus la punct un nou procedeu pentru folosirea industrială a bentonitei, mineral care se găsește în zăcăminte importante în R.P.U.

Prin adăugarea la bentonită a anumitor substanțe organice, s-a reușit producerea „bentonitei organofile“. Acesta este un produs foarte căutat pe piețele internaționale și procedeul elaborat în R.P.U. este proteguit de un brevet.

Utilizarea acestei bentonite a început în uzinele ungare. O primă întrebuințare se face în industria materiilor colorante. Se știe că culorile de ulei formează ușor depuneri. Cercetătorii din Szeged au propus adăugirea unei anumite cantități de bentonită organofilă — fapt care împiedică formarea de precipitări supărătoare.

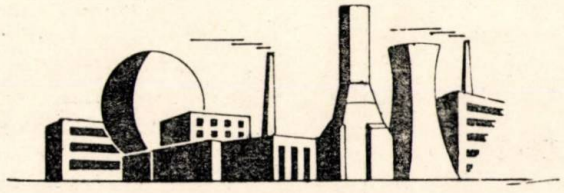
Prin adăugarea bentonitei la unsori consistente, se obțin lubrifianți de o bună calitate. Aceștia sînt caracterizați prin următoarele avantaje : efect lubrifiant superior celorlalți lubrifianți folosiți pînă în prezent, durata de folosire prelungită și rezistență ameliorată la variațiile de temperatură.

010—7—008

INFLUENȚA AMBALAJULUI DE HÎRTIE ASUPRA STABILITĂȚII GRĂSIMILOR Hîrtia obișnuită cît și cea sulfat care servesc ca ambalaj pentru grăsimi și produse care conțin grăsimi trebuie să conțină cît mai puțin posibil fier și cupru.

Porozitatea hîrtiei care mărește suprafața de contact a grăsimii cu aerul (ceea ce produce accelerarea procesului de auto-oxidare) exercită o acțiune esențială asupra scăderii stabilității grăsimilor și produselor lipide care se găsesc în ambalajul de hîrtie.

Saturarea hîrtiei, care servește de ambalaj pentru grăsimi sau articole ce conțin grăsimi, cu o doză de anti-oxidant fenolic (0,01% galat de octil) influențează net asupra procesului de auto-oxidare a grăsimilor și constituie o posibilitate practică de stocare a lor pentru un timp mai îndelungat.



Ştiri din U.R.S.S.

La uzina constructoare de maşini din Dnepropetrovsk s-a construit o linie automată pentru fabricarea clorurii de polivinil pe suport de pînză, ca înlocuitor al pielii.

Noua instalaţie dispune de o presă hidraulică de 2 000 t în care pînza împreună cu stratul de clorură pe polivinil sînt supuse presării în trei zone la temperaturi variind între 160 şi 190°C. Tot sub presă, policlorura pe suport este în continuare răcită cu ajutorul apei; apoi în mod automat materialul este înfăşurat în rulouri.

Întreaga instalaţie va fi deservită numai de trei oameni şi va produce anual 250 000 m² clorură de polivinil pe suport anual. Comanda tuturor mecanismelor precum şi reglarea temperaturii în presă se realizează automat.

Schemele dispozitivelor de comandă şi întreaga concepţie a instalaţiei au fost elaborate de Institutul unional de cercetări ştiinţifice pentru pelicule şi piei artificiale.

Această instalaţie este în curs de montare la una din întreprinderile din Kiev.

*

Un foarte interesant şi totodată economic mijloc de transport al maselor mari de materiale în vrac a fost recent experimentat la transportarea sterilului din mine şi din cariere, folosindu-se jetul de gaze ce rezultă la motoarele cu reacţie obişnuite.

În instalaţia experimentală efectuată de inginerii A. Degtearev şi S. Vinogradov, jetul de gaze evacuat dintr-un motor cu reacţie a fost îndreptat spre o ţeavă de oţel lungă de 7—8 m şi cu un diametru de aproximativ 0,5 m care este alimentată lateral cu steril. În această ţeavă, sterilul este prins de gazele evacuate şi expulzat la o distanţă de circa 200 m. Pentru a evita degradarea pereţilor ţevii de către steril, în interiorul ei au fost montate cîteva inele care provoacă turbionarea acestuia.

O asemenea instalaţie are o capacitate de transport de 4 000 m³/oră, iar costul transportului cu ajutorul motorului cu reacţie este de 3 ori mai redus faţă de vechile transportoare cu benzi. Greutatea noii instalaţii este de 60 ori mai mică decît a vechilor transportoare iar costul investiţiei de tot atîtea ori mai mic. După părerea specialiştilor, în scurt timp transportul materialelor de la cariere se va putea face cu ajutorul motoarelor de avion cu reacţie, scoase din uz.

Pentru valorificarea zăcămintelor de minereuri polimetalice ale zăcămintelor de la Nicolaevka din Kazahstanul de est, un grup de oameni de ştiinţă din Kazahstan au elaborat schema unei uzine complet automatizate pentru prelucrarea acestora pe cale chimică. Este vorba de o uzină de un tip cu totul nou în care concentratele minereurilor polimetalice pompate sub formă de noroi din staţiile de concentrare sînt tratate succesiv cu diverşi reactivi şi succesiv filtrate prin filtre automate.

Prin procedeele preconizate se vor izola metalele într-o stare de înaltă puritate.

*

Laboratorul de microelemente de la institutul tehnologic din Leningrad a efectuat recent vaste cercetări pentru extragerea metalelor — aur, cupru, nichel, cobalt şi altele — din apele mărilor şi oceanelor. Pe baza experienţelor efectuate în Marea Bering s-au pus la punct o serie de dispozitive cu ajutorul cărora au fost separate metalele menţionate.

*

Institutul de tehnologie chimică „Lomonosov" din Moscova, în colaborare cu specialiştii altor institute de cercetări ştiinţifice, au experimentat un mare număr de polimeri pentru confecţionarea unor dispozitive de încălzire cu ajutorul curentului electric. Pe baza experienţelor făcute, s-au confecţionat plăci flexibile de încălziri confecţionate din trei straturi de cauciuc sintetic din care cel din mijloc conţine 20% cauciuc şi 80% grafit. În acest strat sînt introduşi şi electrozi metalici sub forma unor fîşii subţiri.

Cele două straturi exterioare care servesc ca electroizolatori pot fi confecţionate şi din alţi polimeri sintetici.

Puterea consemnată pe un metru pătrat de suprafaţă a plăcilor de încălzire este de 300 W. Aceste plăci au fost experimentate cu succes atît în construcţii la încălzirea unor planşee subţiri din beton armat, dacă turnarea se face în timpul iernii, precum şi la încălzirea conductelor îngheţate.

*

Cenuşa de turbă constituie o foarte economică bază de materii prime pentru industria cimentului. Pentru a se obţine direct prin arderea turbei un ciment de bună calitate, turba este amestecată înainte de ardere cu o cantitate corespunzătoare de calcar. Cimentul din cenuşa de turbă este de 5—6 ori mai ieftin decît cimentul obişnuit. Cum în

Uniunea Sovietică se ard anual circa 50 milioane tone de turbă cantităţile de ciment din cenuşă de turbă ce se vor realiza vor spori considerabil volumul producţiei de ciment.

*

Planul producţiei globale industriale pe primul trimestru al acestui an a fost îndeplinit în proporţie de 104%, producţia industrială continuînd să se dezvolte în ritm mai înalt decît cel prevăzut în planul pe anul 1960 pe ansamblu.

În comparaţie cu primul semestru al anului trecut, în primul semestru al acestui an în U.R.SS. s-a produs cu 1,9 milioane t mai multă fontă, cu 2,2 milioane t mai multe laminate, cu 2,7 milioane t mai mult oţel şi cu 15 miliarde kWh mai multă energie electrică. Productivitatea muncii a crescut în industrie cu 6,4% iar în construcţii cu 9%.

*

In nordul Turkmeniei geologii sovietici au descoperit la mică adîncime un zăcămînt de minereuri de fier, ale cărui rezerve sînt apreciate la 300 milioane t. Pentru valorificarea acestui zăcămînt se va construi în Turkmenia un important centru siderurgic. Tot în Turkmenia s-au detectat recent importante zăcăminte de petrol, care par a fi cele mai mari din Asia Centrală. Aceste zăcăminte se află situate de-a lungul Mării Caspice, în centrul Kara-Kumului, precum şi în bazinul Amudariei. Tot în Turkmenia s-au descoperit şi zăcăminte de gaze naturale care se situează printre cele mai mari zăcăminte din lume. Pe baza acestor zăcăminte, extracţia de gaze în 1965 va creşte în Turkmenia de cinci ori în comparaţie cu anul 1958.

Turkmenia este una din regiunile cele mai bogate din lume în ceea ce priveşte sărurile minerale, ca sulfatul de potasiu, sulfatul de magneziu, clorura de magneziu, bromul etc., pentru a căror valorificare se va dezvolta o puternică industrie chimică.

*

La Dubno, în Ucraina, s-a construit o nouă fabrică de zahăr care dispune de o capacitate de prelucrare de 25 000 chintale de sfeclă zilnic. Întregul proces de fabricaţie este automatizat astfel încît munca manuală a fost complet desfiinţată.

* * *

Ştiri din R. P. Polonă

In R. P. Polonă s-a pus la punct procedeul de obţinere pe cale artificială a rubinelor şi a safirelor pornind de la oxizi de aluminiu chimic puri. Aceste cristale extrem de dure sînt larg folosite în tehnica modernă la fabricarea rulmenţilor utilizaţi în construcţia avioanelor şi a vaselor.

Un grup de oameni de ştiinţă, conduşi de prof. Z. Paczkowski de la catedra de mecanică aplicată a Institutului Politehnic din Varşovia, a realizat pentru prima dată un motor care foloseşte plasma drept combustibil. De asemenea, se întrevede folosirea plasmei pentru tăierea metalelor la temperaturi înalte.

* * *

Ştiri din R. P. Mongolă

In anul acesta se efectuează mari lucrări de exploatare a zăcămintelor de cărbuni, de calcar şi de alte minerale utile în regiunile nordice şi centrale ale ţării. În unele regiuni centrale se efectuează lucrări de prospectări ale zăcămintelor de beriliu şi de aur. În regiunile Uburhan, Gobi, Hubsurgul, Suhobator şi Selenghi sînt în curs de prospectare zăcăminte de cărbuni şi de minereu de fier, iar la Dzun-bain se extind lucrările de prospectare a zăcămintelor de ţiţei.

* * *

Ştiri din R. D. Vietnam

In cursul primului semestru al acestui an, volumul producţiei globale industriale a R. D. Vietnam a fost de peste şapte ori mai mare decît volumul producţiei pe întreg anul 1955.

În comparaţie cu primul semestru al anului trecut, în primul semestru al acestui an producţia mijloacelor de producţie a crescut cu 37,1%, iar cea a bunurilor de consum cu 25,7%; pe ramuri industriale creşterea producţiei în perioada menţionată a fost următoarea:

— energie electrică 24,1%;
— materiale de construcţie 32%;
— construcţii de maşini 54,8%;
— combustibili 23,1%;
— metalurgia neferoasă 86,1%.

★

La Van Dien, în apropiere de Hanoi, a început în acest an construcţia unei fabrici de îngrăşăminte chimice, cu ajutorul tehnic al R. P. Chineze. Cu acelaşi sprijin, tot în apropiere de Hanoi au fost puse în funcţiune o fabrică pentru prelucrarea cauciucului şi o fabrică de săpun.

* * *

Ştiri din R. P. Ungară

La Institutul de cercetări al hîrtiei din Budapesta s-a pus la punct procesul de fabricaţie al unui nou material de construcţie: hîrtie impregnată cu mase plastice. Această hîrtie este lavabilă, rezistentă la solicitări mari şi la temperaturi pînă la 300°C. Noul material a cărui fabricaţie pe scară largă

va începe în cursul anului viitor, înlocuieşte cu succes faianţa din camerele de baie sau tapetele din camere sau din interiorul vehiculelor.

*

Institutul de chimie organică al Universităţii din Seghedin, în colaborare cu fabrica de aparate de laborator, au elaborat un prototip pentru un aparat catalitic de obţinere a furfurolului din paie şi din alte plante, care reprezintă unul dintre cele mai avansate procedee tehnologice folosite în industria chimică organică.

*

Producţia de îngrăşăminte chimice a crescut considerabil în anii puterii populare. Astfel uzina de îngrăşăminte azotoase de la Pét va produce în acest an 98 500 t faţă de 25 000 t/an în perioada antebelică, iar Combinatul chimic de la Borşad, a cărui capacitate de producţie iniţială a fost de 131 000 t/an îngrăşăminte, a produs în anul 1959 140 000 t, iar în anul acesta va produce peste 160 000 t. În ceea ce priveşte îngrăşămintele fosfatice producţia acestora va atinge în acest an 260 000 t faţă de 30 000 t în 1938. În R. P. Ungară se folosesc în momentul de faţă 6,6 kg superfosfaţi la hectar.

În perspectivă producţia de îngrăşăminte chimice va spori la 720 000 t în anul 1965. Atingerea acestui nivel se va realiza prin modernizarea uzinei de la Pét, prin dublarea capacităţii de producţie a Combinatului de la Borşad şi prin punerea în funcţiune a Combinatului chimic de la Tisa.

* * *

ŞTIRI DIN R. P. D. COREEANĂ

La uzina de metale neferoase din Munphen, reconstruită complet în ultimii doi ani, a intrat recent în funcţiune o secţie complet automatizată pentru producerea zincului electrolitic, cu o capacitate de producţie de 40 000 tone pe an. Această secţie a fost dată în exploatare cu un an şi şapte luni înainte de termen.

* * *

Ştiri din R. S. Cehoslovacă

În tabela de mai jos se indică în tone producţia principalelor produse chimice de bază şi a maselor plastice pe perioada anilor 1954—1959.

Denumirea produsului	1954	1955	1956	1957	1958	1959
Acid sulfuric (100%)	341 236	328 773	433 355	445 144	462 538	513 301
Hidroxid de sodiu (100%)	69 864	82 215	85 744	88 140	92 823	100 304
Carbid (280 l C_2H_2)	60 270	75 811	83 579	84 357	90 296	97 108
Metanol	26 170	28 781	29 757	33 003	34 968	36 611
Clorură de polivinil	2 642	2 967	3 394	3 961	4 785	5 683
Fenoplaste				14 342	17 405	19 686
Aminoplaste				6 893	7 366	9 693
Poliamide				1 380	1 118	1 038
Poliacrilaţi				671	744	805
Răşini epoxidice				256	392	416
Răşini schimbătoare de ioni				402	490	648
Celuloză	303 365	317 845	322 977	334 319	365 377	412 236
Hîrtie	331 186	345 479	359 583	378 444	404 264	427 797

Dinamica producţiei de îngrăşăminte chimice a R. S. Cehoslovace în perioada 1948—1959 în mii tone este următoarea:

Tipul îngrăşămintelui	1948	1954	1955	1956	1957	1958	1959
Îngrăşăminte azotoase (N), din care:	22,5	38,78	60,40	64,5	74,4	108	132,9
Sulfat de amoniu (N)	4,69	17,97	21,08	22,71	25,71	25,44	25,71
KAS (N)	7,96	8,62	8,85	8,83	8,75	10,37	10,10
NH_4NO_3 (N)	—	—	2,99	3,68	3,84	0,078	0,075
NH_3 ca îngrăşământ (N)	—	—	—	—	0,318	2,2	4,4
Îngrăşăminte fosfatice (P_2O_5), din care:	57,39	84,24	98,27	107,11	110,36	117,41	135,2
Superfosfat (P_2O_5)	32,14	49,54	57,09	59,15	66,29	73,43	85,96
Zgure Thomas (P_2O_5)	22,14	18,04	23,32	25,86	26,36	25,86	27,99

Brevet R.P.R. nr. 41201/1958 :

N. C. Petcu: **Procedeu, aparat şi instalaţie pentru separarea de componente dintr-un amestec gazos prin adsorbanţi în strat fix.**

Invenţia se referă la un procedeu pentru separarea unor anumite componente dintr-un amestec gazos printr-un adsorbant în strat fix, la cald; prin invenţia de faţă se înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute pînă acum.

Conform invenţiei, separarea componenţilor din amestecul gazos se realizează numai în două faze, adsorbţia care se face la cald prin trecerea amestecului în prealabil încălzit, peste adsorbantul cald, urmată de desorbţie care se face cu un desorbant la o temperatură mai ridicată, convenabilă.

Temperatura de adsorbţie se alege suficient de ridicată, pentru ca în faza de desorbţie să nu se producă condensări ale adsorbantului care să mai necesite o fază de uscare. Totuşi aceste temperaturi trebuie să fie suficient de joase pentru ca procesul de adsorbţie, care după cum se ştie este defavorizat de ridicarea temperaturii, să fie menţinut la un nivel încă convenabil.

S-a constatat că lucrînd astfel în două faze procedeul prezintă avantaje faţă de procedeele cunoscute de adsorbţie la rece, în patru faze.

Agentul de desorbţie, uzual abur supraîncălzit de joasă presiune, se foloseşte în contracurent ca la celelalte procedee sau în echicurent, cînd se realizează o separare mai adîncă a componenţilor.

În cazul recuperării produşilor foarte volatili, desorbţia se face cu abur supraîncălzit la presiune mică. Se poate face desorbţia şi la o presiune mai mare, în care caz, separarea hidrocarburilor fiind mai bine făcută, condensarea acestora va putea avea loc fără să fie nevoie de comprimare.

Aparatul constă dintr-un vas umplut cu adsorbant sau un vas prevăzut cu ţevi umplute cu adsorbant, analog unui schimbător de căldură tubular.

Dăm mai jos date comparative ale aplicării procedeului inventat cu două adsorbitoare şi în două faze în contracurent, cu ale procedeului de adsorbţie la rece, în patru faze şi patru adsorbitoare.

Tabela 1

Procedeul	cf. invenţiei	în patru faze
Cantitatea de gaz bogat intrat, $m^3N/24$ h	210 000	210 000
Programul de lucru cu 4 adsorbitoare, min	—	15
Programul de lucru cu 2 adsorbitoare, min	8	—
Temperatura gazului bogat, °C	92	25
Producţia de gazolină brută, t/24 h	22,8	22,9
Încărcarea cărbunelui, %	3,46	6,63
Umiditatea medie a cărbunelui după uscare, %	—	7
Umiditatea medie a cărbunelui după desorbţie, %	2	—

Rezultă că la producţie egală, după procedeul conform invenţiei, se poate lucra numai cu jumătate din instalaţia necesară pentru procedeul vechi.

Brevet R.P.R. nr. 41192/1959 :

P. Curelici: **Procedeu de vulcanizare a straturilor de protecţie anticorosivă la aparatele industriale.**

Vulcanizarea straturilor de protecţie anticorosivă pe pereţii recipientelor închise sau ai conductelor care trebuie să suporte presiuni se realizează prin încălzire sub presiune cu abur sau aer cald în interior, fiind necesar în acest scop ca pereţii respectivi să fie suficient de rezistenţi. Invenţia realizează această vulcanizare în aer cald şi la presiunea atmosferică a straturilor de protecţie anticorosivă de cauciuc, prin aplicarea unei cămăşi de ghips cu inserţie textilă pe suprafaţa liberă a stratului de cauciuc înainte de vulcanizare.

Astfel un rezervor din oţel cu ϕ = 2 400 mm şi lungimea de 3 800 mm, după căptuşirea suprafeţei interioare cu trei foi de cauciuc nevulcanizat cu grosimea totală de 6 mm este introdus într-o cameră încălzită la 70°C timp de două ore. După scoaterea rezervorului din cameră, se aplică prin pensulare pe suprafaţa cauciucului o suspensie de ghips, cu grosimea de 2—3 mm, care în puţin timp face priză pe suprafaţa cauciucului. Se continuă apoi pensularea cu ghips, se introduce o inserţie de pînză şi se continuă pensularea pînă se obţine o cămaşă de ghips de 25—30 mm grosime. Recipientul este introdus apoi în cuptor şi menţinut trei ore la 100°C pentru uscarea stratului de ghips şi preîncălzirea recipientului cauciucat. Se ridică apoi temperatura la 145°C care este menţinută patru ore în vederea vulcanizării, apoi rezervorul este răcit la temperatura ambiantă, cînd se îndepărtează cămaşa de ghips şi cauciucul vulcanizat se spală cu apă.

Invenţia prezintă avantajul că stratul de cauciuc este compact şi perfect aderent pe suprafaţa metalică, se evită oxidarea stratului de cauciuc în timpul vulcanizării, iar vulcanizarea se face la presiunea normală.

V. V. Karlin : Brevet U.R.S.S. nr. 118812/1959 : **Procedeu pentru obţinerea carburii de siliciu.**

Este cunoscut procedeul de obţinere a carburii de siliciu, care constă în acţiunea reciprocă a bioxidului de siliciu şi de carbon la încălzirea în cuptorul electric cu rezistenţă. În decursul procesului se formează un produs multi-stratificat neomogen, care este supus trierii şi sortării. Fiecare material obţinut în cuptor necesită o prelucrare specială, un loc de păstrare şi un dispozitiv special pentru transport.

Materialele recuperate acumulează impurităţi dăunătoare, ceea ce face ca de multe ori să fie rebutate.

În scopul înlăturării acestui neajuns, la încărcarea cuptorului se pune în jurul punctatorului (bară care închide circuitul electric) un strat de încărcătură de reacţie şi carbură de siliciu care îndeplineşte rolul de izolator avînd o bună permeabilitate pentru gaze. Se formează un produs omogen care nu necesită o triere suplimentară.

Procedeul permite folosirea încărcăturii de reacţie presată în formă de discuri puse între electrozii cuptorului.

Punctatorul (bara care închide circuitul electric) este plasat în orificiul acestor discuri. În jurul discurilor din încărcătura de reacţie se află carbura de siliciu măcinată, cu rol de termoizolator de discuri.

V. S. Guselmikov: Brevet U.R.S.S. nr. 117255/1958 : **Manometrul de ionizare.**

Pentru măsurarea vidului înaintat se folosesc manometre de ionizare. Acestea au uneori o sensibilitate coborîtă.

Manometrul prezentat de autor nu are acest neajuns, deoarece colectorul său, apărat de atingerea particulelor α, este acoperit de un luminofor, al cărui număr de impulsuri faţă de curentul de ioni este proporţional.

Sursa de particule α este plasată în manometru şi se blindează pentru a evita ajungerea particulelor α pe luminofor.

Construcţia acestui manometru se poate realiza în două variante.

În prima variantă, mai simplă, în compoziţia sursei de particule α se foloseşte un sistem electrodic al lampei manometrice de tip L.M.2 sau I.M.4. Temperatura firului canalului lămpii poate fi coborîtă pînă la 1 200°C, ceea ce duce la micşorarea degajării de gaze şi la o importantă mărire a termenului de funcţionare a lămpii.

În a doua variantă, în sursa particulelor α se foloseşte plutoniul.

Avînd o mare stabilitate (perioada de înjumătăţire fiind egală cu 5.10^5 ani), el nu este influenţat de admisia repetată a atmosferei şi degajarea sa de gaze va fi nulă ca mărime, deoarece sistemul rămîne rece în timpul exploatării.

Luminiscenţa luminoforului produsă de către fluxul de ioni se înregistrează cu ajutorul aparatajului cunoscut.

N. V. Himcenko şi V. N. Prihdko: Brevet U.R.S.S. nr. 117892/1959 : **Procedeu pentru determinarea adîncimii coroziunii intercristaline.**

Mijloacele cunoscute de control ultrasonic al suprafeţelor nu garantează preciziunea controlului. Pentru a îndepărta acest neajuns se determină adîncimea coroziunii metalului după gradul de dispersie a oscilaţiilor ultrasonore, calculat după amplitudinea ecosemnalelor înainte şi după încercările de coroziune (corodare) a produsului. S-a stabilit că amplitudinea ecosemnalelor şi adîncimea coroziunilor sînt în dependenţă. Se determină amplitudinea ecosemnalului undelor ultrasonore înainte şi după încercările de corodare. După coroziune, probele de metal se supun fierberii în soluţia standard. Dependenţa dintre adîncimea coroziunii şi relaţia amplitudinii ecosemnalelor undelor sonore pentru diferitele probe se determină în prealabil cu folosirea metodei metalografice de determinare a adîncimii coroziunii. Apoi, folosind corelaţia căpătată, se poate determina dispoziţia metalului respectiv la coroziunea intercristalină.

Procedeul încercat pe oţeluri inoxidabile, a arătat că la o frecvenţă a undelor ultrasonore de 10 MH se poate determina adîncimea pătrunderii coroziunii intercristaline la o adîncime pînă la 30—40 microni.

A. I. Gherasimov: Brevet U.R.S.S. nr. 116534/1958 : **Insuflator demontabil pentru substanţele pulverulente.**

Invenţia se referă la un aparat de inhalare a substanţelor medicamentoase pulverulente pentru distrugerea focarului infecţiei. Metodele cunoscute pentru inhalarea substanţelor pulverulente nu asigură un jet uniform şi fin dispersat, ceea ce micşorează efectul curativ. Insuflatorul descris înlătură acest neajuns şi se distinge de cele cunoscute prin aceea că are un ştuţ mobil cu ajustaj şi indicator ; de asemenea, este prevăzut cu robinete la intrarea şi ieşirea din ştuţ, care permit reglarea presiunii aerului comprimat şi asigurarea corpului aparatului contra pătrunderii aerului expirat. La uniformitatea jetului de pulbere se adaugă : suprafaţa interioară bine şlefuită a corpului aparatului, care permite aşezarea uniformă a pulberii pe fundul aparatului ; împrăştierea pulberii medicamentoase printr-un jet de aer comprimat din ştuţ cu viteză mare, ceea ce determină o puternică turbionare a pulberii în aparat. Transparenţa corpului aparatului permite urmărirea mersului inhalaţiei. Aerul comprimat trece prin ştuţul de la intrare.

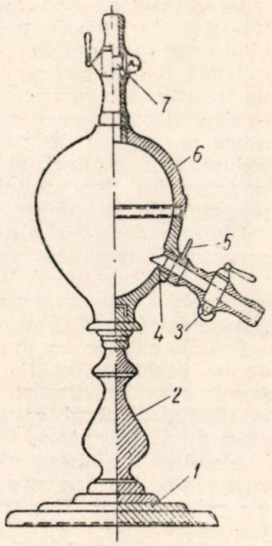


Fig. 1

În fig. 1 se arată schema aparatului : *1*- reprezintă suportul, *2*- piciorul, *3*- ştuţul de admisie cu robinet, *4*- efuzorul, *5*- indicatorul, *6*- corpul transparent al aparatului, *7*- ştuţul de ieşire cu robinet. Conformaţia suportului şi mărimea aparatului pot fi diferite, în funcţie de condiţiile de întrebuinţare.

RECENZIE

B. I. BONDARENKO : **Instalaţii de cracare catalitică,** Editura tehnică, Bucureşti, 1960.

Pentru cadrele tehnice din sectoarele de exploatare, construcţii, proiectare şi cercetări ale industriei petroliere şi pentru inginerii chimişti care se ocupă de procesele catalitice, Editura Tehnică a tipărit recent lucrarea „Instalaţii de cracare catalitică" de B. I. Bondarenko, tradusă din limba rusă.

În această lucrare sînt descrise principiile şi caracteristicile tehnice ale proceselor tehnologice noi de cracare catalitică, insistîndu-se în mod deosebit asupra cracării catalitice în strat fluidizat. De asemenea, se prezintă metodele de pregătire a materiei prime, schemele tehnologice însoţite de date referitoare la regimul de funcţionare, bilanţurile de materiale şi aparatele principale, precum şi o serie de exemple de calcul cu caracter tehnologic.

J. HEYROVSKY şi J. KUTA : **Tratat de polarografie,** Editura Academiei Republicii Populare Romîne, Bucureşti, 1959.

Numele acad. J. Heyrovsky, laureat al premiului Nobel, este prea bine cunoscut cititorilor noştri ca fondator al şcolii de polarografie, iniţiată de el acum mai bine de 20 de ani. În jurul lui s-au adunat şi format un număr mare de cercetători care şi-au dedicat toată activitatea acestei noi ramuri a analizei instrumentale.

Tipărind lucrarea *„Tratat de polarografie"* a acad. J. Heyrovsky şi J. Kuta, Editura Academiei R.P.R. pune la îndemîna specialiştilor un bogat şi preţios material ştiinţific. Datorită nivelului său ştiinţific şi modului de tratare a materialului, lucrarea constituie unul din cele mai bune, dacă nu chiar cel mai bun dintre tratatele de polarografie din literatura mondială. Ea umple un gol evident în lite-

ratura noastră științifică. În 22 capitole, autorii prezintă și interpretează la un înalt nivel științific toate fenomenele întîlnite în polarografie.

Astfel sînt expuse în mod amănunțit cele mai noi interpretări referitoare la fenomenele ce se petrec la electrozii capilari de mercur și avantajele pe care le prezintă acești electrozi, influența rezistenței asupra potențialului electrozilor capilari de mercur etc. Totodată sînt prezentate și relațiile matematice pentru curenții ce iau naștere la electrozi, cum sînt curenții de capacitate, curenții limită, curenții de difuziune, ecuațiile curbelor polarografice reversibile etc. Un capitol special este rezervat problemelor legate de procesul formării sărurilor și combinațiilor complexe cu mercurul, iar în alt capitol s-au tratat curbele polarografice la reducerea reversibilă a unor substanțe organice.

De asemenea, sînt expuse și interpretate în capitole speciale curbele polarografice la formarea semichinonelor și dimerilor, curenții de difuziune în mediu fără soluție tampon și cu o cantitate insuficientă de reactiv ce formează complecși, fenomenele de oxidare și reducere care au loc concomitent, reacționarea produselor de polarizare cu alți depolarizanți, reducerea anionilor și discontinuitatea pe curbele polarografice, fenomenele electrodice ireversibile, fenomenele de absorbție.

Ultimele capitole ale lucrării tratează fenomenele generale ale reacțiilor curenților cinetici, teoria supratensiunii hidrogenului la electrozi capilari de mercur, maximele de pe curbele intensitate-potențial precum și polarografierea în mediul neapos.

Teoriile expuse în cuprinsul tratatului sînt însoțite de un bogat material experimental, cum și de un număr mare de diagrame și tabele. Bibliografia dată la sfîrșitul fiecărui capitol indică cititorului un vast cîmp de documentare în problemele abordate.

Modul de expunere clar și concis permite o înțelegere și mai bună a problemelor celor mai complicate ale polarografiei. Rezultatele teoretice și experimentale înregistrate în ultimii ani se îmbină armonios între ele, ajungîndu-se astfel la o tratare a materialului neîntîlnită în nici o altă lucrare din acest domeniu.

O laudă deosebită revine colaboratoarei acad. J. Heyrovsky, Emilie Segová, care a știut să redea atît de bine textul autorilor în limba română.

Materialul extrem de bogat cuprins în *„Tratat de polarografie"* reprezintă astfel pentru specialiști un prețios ajutor pentru informarea în problemele fundamentale teoretice și practice ale polarografiei.

BALANȚA DE PRECIZIE CU CUTIE

Tip 612—03		**Tip 652—01**	
Greutate maximă de cîntărire :	200 g	Greutate maximă de cîntărire :	200 g
Sensibilitate 10 mg = 2 mm deviere a indicatorului		Sensibilitate : 2 mg = 2 mm deviere a indicatorului	
Diametrul talerelor :	80 mm	Diametrul talerelor :	90 mm
Lungime :	300 mm	Lungime :	300 mm
Lățime :	250 mm	Lățime :	250 mm
Înălțime :	350 mm	Înălțime :	350 mm
Greutate proprie :	cca. 6 kg	Greutate proprie :	cca. 6 kg

Aceste balanțe de precizie reprezintă un tip nou de balanță. Ele se disting prin construcția și forma lor elegantă. Toate piesele sînt protejate superficial cu ajutorul unui lac special, respectiv prin pelicule galvanice. Talerele au o polisare strălucitoare. Descărcarea pîrghiei și a inelelor are loc cu ajutorul unui opritor paralel, acționat de un buton. Siguranțe împiedică alunecarea inelelor pe cuțite. Pîrghia este confecționată dintr-un aliaj special de aluminiu. Suporturile plane și cuțitele sînt din agat, ceea ce asigură balanței o precizie și o sensibilitate ridicată. Un alt avantaj îl constituie cuțitul intermediar mobil, care elimină necesitatea unei polisări suplimentare a cuțitelor în cursul ajustării. Un capac demontabil permite accesul rapid și comod la mecanismul de cîntărire, fără îndepărtarea cutiei. Spațiul de cîntărire este izolat prin două geamuri rotunde glisante. Aceste balanțe de precizie se utilizează în laboratoare din diverse ramuri industriale, în farmacii, școli etc., precum și în școli profesionale, școli superioare și universități. Balanțele de precizie prezentate sînt recomandabile și pentru secțiile de control și recepție ale întreprinderilor productive.

Preocupări legate de industria chimică în Revista Construcțiilor și a Materialelor de Construcții (R.C.M.C.).

Ca urmare a sarcinilor trasate în plenara C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 în legătură cu introducerea maselor plastice în construcții, au apărut în Revista Construcțiilor și Materialelor de Construcții, o serie de articole și note pe care le credem interesante de semnalat cititorilor revistei noastre.

Totodată, ne propunem să prezentăm și utilizarea cîtorva produse chimice în construcții și în industria materialelor de construcții, înfățișînd astfel toate aspectele contribuției industriei chimice la dezvoltarea construcțiilor și a industriei materialelor de construcții, așa cum sînt oglindite în R.C.M.C.

În sfîrșit, pentru a vedea și contribuția adusă de ramura construcțiilor la dezvoltarea industriei chimice, vom semnala cîteva soluții noi adoptate în realizarea unor obiective importante ale investițiilor din industria chimică precum și soluții constructive date în alte ramuri industriale, care ar putea sugera soluții asemănătoare în industria chimică.

În primul rînd, spicuim cîteva din recomandările Consfătuirii pe țară *„Utilizarea materialelor plastice în industrie și construcții"* din 18—20 iunie 1959" :

— M.I.P.C. să extindă sortimentul de articole destinate construcțiilor (fitinguri, robinete etc.) să organizeze producția de plastifianți și stabilizatori și să realizeze o expoziție permanentă de produse din mase plastice.

— ICECHIM să studieze producția experimentală de foi de teran și să producă împreună cu fabrica C. I. Istrati polimeri epoxidici.

— Laboratorul central de lacuri și vopsele al MIPC să producă experimental lacuri din noi polimeri (R.C.M.C., 1959, nr. 11 pag. 591—592).

În notele documentare din nr. 7—1959 (pag. 354) se arată că la o serie de noi clădiri și în special la șantierul de locuințe Floreasca, s-au folosit tuburi de clorură de polivinil în locul tuburilor Bergmann și țevi de clorură de polivinil de 30—34 mm ∅ în locul țevilor de spălare de plumb și a instalațiilor de scurgere.

Țevile de clorură de polivinil sînt mult mai plăcute ca aspect. La complexele de odihnă de la Eforie și Mamaia pe litoralul Mării Negre s-au întrebuințat vopsitorii simple sau carelate din alchidal imitînd faianța.

În nr. 6—1959 (pag. 308—310) sub titlul *„Utilizarea țevilor din clorură de polivinil la instalațiile tehnico-sanitare în U.R.S.S."* — s-a arătat că al treilea loc în consumurile de metal (după industria auto și construcția de mașini agricole) îl ocupă instalațiile tehnico-sanitare. Se prevede ca în anul 1965 în U.R.S.S., prin utilizarea maselor plastice în instalații tehnico-sanitare, să se elibereze 60 000 t metal, iar producția de țevi de mase plastice va fi de 5 000 t/an clorură de polivinil și 24 000 t/an din polietilenă.

Încă din anul 1957 s-au folosit în unele construcții din Moscova conducte de alimentare cu apă și gaze și de canalizare executate din țevi de clorură de polivinil. Se recomandă ca îmbinările nedemontabile să fie cu mufă și lipire iar pentru cele demontabile,

manşoane filetate şi garnituri de etanşare. În U.R.S.S., ţevile de CPV pînă la 2,5 at sînt mai ieftine ca cele de oţel, ca şi cele pînă la 10 at presiune, pentru diametre pînă la 25 mm şi cele de presiune mijlocie pînă la 6 at — la 40 mm ⌀. Tabela comparativă cu datele tehnico-economice ale ţevilor de CPV şi oţel este deosebit de interesantă (pag. 309).

În notele documentare din nr.10—1959 (pag. 529—530) semnalăm relatările asupra Casei experimentale din materiale plastice de la Leningrad.

Casa care se construieşte are în plan forma dreptunghiulară de 6,4×6,3 m, din panouri în L formate din trei straturi : la exterior, răşini poliesterice armate cu fibre de sticlă ; intermediar din masă plastică poroasă sau în formă de fagure, iar la interior material plastic stratificat din hîrtie impregnată cu răşini sintetice. Un panou are lăţimea 90 cm, grosimea 10 cm, cu goluri în care sînt plasate conducte electrice şi de ventilaţie. S-a adoptat forma în L pentru a permite o îmbinare uşoară la colţuri. Pereţii despărţitori interiori de 6 cm grosime sînt placaţi din trei straturi, iar uşile au 4 cm grosime.

Pardoselile şi conductele sînt făcute din clorură de polivinil. Casa are un singur apartament, cu o cameră mare (cu 2 nişe de tip alcov, una pentru dormitor şi alta de lucru), hol, bucătărie şi baie.

Greutatea proprie se reduce la 22—25 kg/m^3 volum de clădire, adică de circa 30 ori mai puţin decît o casă de cărămidă.

Casa este ridicată 2,2 m de la sol, spaţiul de sub planşeu putînd primi diverse utilizări. Accesul se face pe o scară din materiale plastice transparente.

În anul 1960, preocupările în legătură cu aplicarea maselor plastice în construcţii sînt şi mai frecvente.

În nr. 2—1960 (pag. 95—97), articolul *„Noi tipuri de pardoseli pe bază de polimeri sintetici* (ing. M. Angelescu, ing. R., Istrătoiu, ing. A. Stancu şi ing. M. Vlădoianu) este rezultatul unei colaborări largi şi redă referatul ţinut la Consfătuirea pe ţară din 18——20 iunie 1959.

Autorii prezintă mai întîi situaţia din străinătate, din care rezultă că în U.R.S.S. pardoselile din polimeri sintetici sînt cu circa 30% mai ieftini decît duşumelele de scînduri, costînd 15—220 ruble/m^2.

Ca urmare, producţia de linoleu gliptalic a crescut de la 4,7 milioane m^2 în 1955 la 9,2 milioane m^2 în 1960 ; covoarele de clorură de polivinil de la 800 000 m^2 la 7,5 milioane m^2 în anul 1960, iar producţia de relin (pe bază de cauciuc) a atins 7 milioane m^2/an.

Dacă în anul 1955 s-au realizat 6 milioane m^2 pardoseli din polimeri sintetici (7,5% din totalul pardoselilor), în anul 1960 producţia se extinde la 58 milioane m^2, reprezentînd 26% din total.

În R.D.G., au intrat în uz covoare (Igelit, Ekalit) cu şi fără suport textil, pe bază de clorură de polivinil, precum şi mase de şpaclu polivinilice.

În S.U.A. în anul 1956, circa o zecime din totalul pardoselilor au fost realizate din polimeri sintetici, adică 3 milioane m^2.

În ţară la noi, s-a studiat diacolul pe bază de răşini alchidice realizat la fabrica 13 Septembrie-Bucureşti şi Vinacet E fabricat la uzina ICECHIM pe bază de acetat de polivinil, ca adeziv rezistent la benzină pentru lipirea parchetului de beton, eliminîndu-se duşumeaua oarbă, cu un consum de 2 kg adeziv/m^2 pardoseală ; apoi s-a studiat realizarea integrală a stratului de circulaţie al pardoselii, aplicîndu-se pe sapa de mortar de ciment netedă şi plană, covoare şi dale sau masă de şpaclu din polimeri sintetici.

Covoarele din cauciuc şi făină de lemn ca umplutură sînt fabricate de Combinatul de cauciuc Jilava sub numele de lignolit în diverse culori, de 2-2,7 mm grosime, 100 cm lăţime şi pînă la 30 m lungime.

Covoarele din clorură de polivinil, fără suport textil, au fost produse la uzina ICECHIM pînă la o lăţime de 45 cm şi au fost aplicate experimental din anul 1957, folosindu-se ca adezivi plasticolul (pe bază de cauciuc şi poliizocianaţi) şi roviflexul (pe bază de copolimeri CPV şi APV), dar s-au observat contracţii de 1%, producîndu-se rosturi între fîşii după doi ani. Se studiază obţinerea unor covoare calitativ corespunzătoare.

Covoarele din CPV cu suport textil au intrat în producţie din anul 1959 la fabrica Dermatina, în două straturi, în lăţime de 90—120 cm şi grosimi de 2—3 mm.

Dale din CPV s-au realizat prin extrudere la fabrica de mase plastice Bucureşti, cu dimensiunile de 290×280×2 mm, cu caracteristici în parte corespunzătoare, dar la un preţ încă prea ridicat. Autorii dau lămuriri asupra procedeului de aplicare a pardoselilor de covoare şi dale CPV (pag. 96).

După ce se fac consideraţii asupra masei de şpaclu din acetat de polivinil în emulsie, umplutură, pigmenţi şi apă (cunoscută cititorilor revistei noastre din Rev. Chim. 7—1959, (pag. 385—388) autorii prezintă dalele din acetat de polivinil în suspensie (Vinacet S) cu umplutură şi experimentate cu rezultate bune.

Din punctul de vedere al rapidităţii de execuţie sînt preferabile covoarele de CPV cu lăţime mare. Se recomandă studiul fabricării covoarelor stratificate cu un strat suport elastic pentru izolarea fonică a zgomotelor de impact şi a profilelor anexă (plinte şi scafe) şi punerea la punct a tehnologiei de aplicare a maselor de şpaclu şi a dalelor, pentru a se realiza tipuri de pardoseli de calitate, frumoase şi economice (pag. 97).

În acelaşi număr, ing. M. Mateescu, ing. Al. Negoiţă şi ing. V. Luca publică referatul *„Materiale plastice pentru învelitori, pereţi şi izolări“*, ca urmare a colaborării între IPCMC, ICECHIM şi ICO.

Pereţii cu structură sandviş în blocuri, fîşii şi panouri se pot executa din două feţe din stratificate fenolice sau poliesteri armaţi cu fibră de sticlă, între care se pune un miez izolator din spume de răşini ampora pe bază de uree, spume de vinipor (CPV dură), spume polistirenice sau din poliuretan, arătîndu-se avantajele şi dezavantajele fiecărui tip de strat intermediar izolator.

La fel pentru structurile cu miezul în fagure cu celule hexagonale, cu rigiditate mare şi conductibilitate termică şi greutate reduse. Se dau indicaţii asupra tehnologiei de fabricaţie a spumelor izolatoare prin expandare, iar pentru structurile în fagure, prin presarea cartoanelor impregnate cu răşini fenolice, avînd 0,45—1.35 kg/m^2 la 4,5 cm grosime, umplute cu paie de orez sau perlit. Se mai pot face din aşchii de lemn aglomerate cu răşini de uree sau acetat de celuloză, precum şi din foi ondulate.

Feţele vizibile ale pereţilor se pot face din azbociment plăci PFL, sau stratificate simple din ţesături de sticlă impregnate cu poliesteri.

Se mai fac pereţi despărţitori din plăci de aşchii de lemn (PAL) aglomerate cu răşini sintetice cu aspecte variate şi plăcute, care dau efecte arhitectonice. Pereţii despărţitori care transmit lumina se fac din foi de polimeri acrilici sau stratificate poliesterice, armate cu fibră de sticlă.

Astfel de pereţi au o bună rezistenţă la foc şi intemperii, o izolare termică şi fonică superioară, permiţînd grosimi mici ale pereţilor, uşurinţă mare la montare, o productivitate a muncii mărită datorită industrializării construcţiilor şi uşurarea lor. Preţul pe metrul pătrat perete din masă plastică este cu 15% mai mare în străinătate (30% în R.P.R.) decît cel din cărămidă, dar această diferenţă de preţ este acoperită prin ieftinirea elementelor portante (fundaţie schelet), datorită greutăţii peretelui, reduse la o zecime, micşorării manoperei şi scurtării duratei de execuţie, întrebuinţării mai raţionale a spaţiului clădit prin subţierea izolării fonice, termice şi hidrofuge superioare care asigură un confort corespunzător.

În R.D.G. se folosesc panouri din CPV expandată dură (Ekazell) mult mai uşoare ca lemnul dar care se pot prelucra cu aceleaşi unelte, cu avantajul că

sînt termoizolante, neinflamabile şi rezistente la apă, alcalii şi acizi (pag. 100).

O serie de polimeri sînt folosiţi la învelire, cu avantajul faţă de cartonul asfaltat că au o rezistenţă mecanică şi elasticitate superioară, rezistă la variaţii de temperatură, sînt impermeabile şi au o greutate mică (circa 3 5 kg/m^2). Pentru acoperişuri uşoare se foloseşte polimetacrilatul de metil cu avantajul transparenţei (peroane, marchize etc.). La acoperirea halelor industriale se folosesc poliesteri armaţi cu fire sau ţesături de sticlă, în foi ondulate şi colorate divers, de 3—5 mm grosime, care dau o lumină uniformă, putîndu-se monta pînă la 2 m deschidere prin rezemarea şi fixarea extremităţilor în şuruburi. Tot pentru acoperişuri se fac ţigle din foi de vinilin (prin gofrare în vid) din poliesteri armaţi cu fibre de sticlă sau din polistiren, polimeri CPV şi APV prin injecţie. cu avantajul greutăţii lor reduse şi al rezistenţei în atmosferă agresivă.

Autorii indică modul de hidrofugare a teraselor cu masă de şpaclu şi foi de polietilenă şi arată soluţiile de hidroizolare adoptate în 1958—1959 la construcţiile de la Eforie (pag. 101). O serie de tabele arată proprietăţile diverselor spume de mase plastice pentru pereţi cu structură sandviş. caracteristicile medii ale feţelor văzute ale pereţilor sandviş, proprietăţile maselor plastice pentru pereţi omogeni şi valorile fonice minime pentru elemente de construcţie.

În nr. 4—1960, inginerii D. State, Ed. Liveanu, C. Voiculescu şi R. Grossmann arată în articolul *„Vopsitorii, zugrăveli şi tapete din mase plastice"*. (pag. 192—195) că în stadiul actual lucrările de finisaj consumă 5 4—6 3% din valoarea devizului. reclamînd totodată mult timp pentru realizare şi prezintă cîteva soluţii studiate la IPCMC, pentru noi metode de finisaj mai ieftine şi mai rapide.

Se arată că în străinătate se întrebuinţează vopsitorii pe bază de latex (dispresii pe bază de copolimeri stiren-butadienă. dispersii de APV şi dispersii de răşini acrilice şi metacrilice).

În R.P.R. s-a încercat cu rezultate bune aplicarea vopselelor pe bază de alchidal, înlocuind vopselele cu liant de in fiert, la acelaşi preţ pe metrul pătrat cu avantajul unei rezistenţe mai mari la îmbătrîniri în timp, îngheţ, temperaturi ridicate, apă şi agenţi atmosferici, pelicula avînd un aspect plăcut, lucios sau semilucios, în toată gama de culori pastel.

Aplicarea se face în mod obişnuit, cu pensula sau mecanic cu pulverizatorul cu aer comprimat, pe suport perfect uscat, timpul de întărire minim fiind de 12—16 ore faţă de 24—36 ore la vopselele liate cu uleiuri vegetale.

Vopselele pe bază de acetat de polivinil se aplică în construcţii pe suprafeţe de tencuială sau beton driscuit pe glet de ipsos, lemn sau feronerie, fiind rezistente la lumina solară şi la agenţii atmosferici.

Peliculele obţinute sînt mate sau semilucioase. cu micropori care le fac permeabile la aer şi vapori de apă dar impermeabile la apa de ploaie (datorită alcoolului polivinilic din emulsie. care-şi măreşte volumul în contact cu apa, închizînd porii).

Vopselele pe bază de APV se pot dilua cu apă, necerînd alţi solvenţi, nu au miros, se pot aplica uşor, au uscare rapidă 1—3 ore şi aderă bine la suprafeţele suport din lemn, mortar de var sau de ciment. cărămidă şi beton. Aceste calităţi s-au verificat la aplicarea vopselelor pe bază de acetat de polivinil pe faţadele blocurilor de locuinţe din Piaţa Palatului Republicii. Tot aici s-au folosit tapete semilavabile, realizate pentru prima dată în ţară, prin aplicarea unei pelicule colorate cu vopsea pe bază de acetat de polivinil (circa 40—60 g/m^2) pe hîrtie semivelină de tip ediţie de 120—150 g/m^2 în suluri de 0,7 m lăţime.

Tapetul se şterge cu cîrpa umedă şi are o durată de cinci ori mai mare ca a zugrăvelii obişnuite, este mult mai igienic şi dă o izolaţie termică echivalentă cu o tencuială de 5 mm grosime. Se studiază obţinerea tapetelor lavabile.

În nr. 2—1960 (pag. 111—112), se dau informaţii asupra consfătuirii secţiei materiale de construcţii, care a avut loc în septembrie 1959, la Kiev, examinîndu-se trei probleme din care problema dezvoltării producţiei şi introducerii maselor plastice în construcţii a făcut obiectul referatului delegaţiei R.D.G. la consfătuire.

S-a arătat importanta materialelor sintetice pentru progresul tehnic al construcţiilor, ele permiţînd accelerarea ritmurilor. reducerea greutăţii construcţiilor, economii de metale neferoase şi mărirea duratei de folosire a construcţiilor, ceea ce reduce cheltuielile de investiţie şi exploatare. Totodată se lărgesc posibilităţile de decorare arhitectonică. Se recomandă să se asigure o rapidă dezvoltare a industriei materialelor de construcţii pe bază de polimeri şi materia primă pentru fabricarea lor. în vederea asigurării de îmbrăcăminţi eficiente pentru pardoseli. instalaţii sanitare şi bucătării, a materialelor termo şi fonoizolante, a plăcilor fibrolemnoase şi maselor plastice sticloase, a cleiurilor sintetice. a chiturilor şi a masticurilor. S-a recomandat lărgirea cercetărilor pentru crearea şi folosirea materialelor sintetice în producţia pe bază de polimeri (ţevi, cercevele de ferestre, pelicule acoperitoare etc.).

Alte aspecte ale preocupărilor din industria materialelor de construcţii care interesează industria chimică, spicuite din R.C.M.C. sînt :

Consfătuirea specialiştilor din industria cimentului din 2—3 noiembrie 1959 la Brno. discutînd problemele dezvoltării industriei de ciment. ajunge la concluzia că „a rezultat tendinţa de a se dezvolta producţia complexă a cimentului cu obţinerea simultană şi a altor produse. utilizînd pe scară largă deşeurile de producţie ale altor ramuri industriale" (R C M C. nr. 2—1960, pag. 111). Revista de Chimie a dezbătut problema obţinerii de ciment Portland şi ciment aluminos. concomitent cu SO_2 pe linia valorificării gipsului precum şi posibilitatea obţinerii îngrăşămintelor de săruri de potasiu şi ciment Portland. folosind nisipuri glauconitice şi a semnalat posibilitatea valorificării complexe a nefelinei, la ciment, alumină şi săruri alcaline.

În articolul *„Betoane uşoare cu agregate lemnoase"* (R.C M.C., nr. 4—1960. pag. 203—207), se arată că pentru ameliorarea stabilitului (ciment Portland şi talaş de conifere mineralizat cu $CaCl_2$) pentru plăci termoizolatoare, s-au încercat la I.N.C.E.R.C. noi sisteme de mineralizare pentru talasul si rumegusul de răşinoase. cît şi a puzderiei de cînepă, prin tratarea succesivă cu sulfat feros, silicat de sodiu şi clorură de calciu. În cazul că această producţie se dezvoltă, s-ar consuma cantităţi mari din aceste trei săruri a căror producţie ar trebui mărită corespunzător. Încercările făcute cu adaos de sodă calcinată la betoane ar ridica probleme asemănătoare.

În încheiere. semnalăm cîteva probleme de costrucţii analizate în R C.M.C. în anul 1960, şi care interesează industria chimică :

— I.P.C.T. şi IPROCHIM au întocmit trei secţiuni tip de depozite utilizate în proiectarea depozitului de azotat de amoniu (cadre cu două deschideri de 12 m si cu console laterale de 6 m, distanţate la 6 m) şi depozitul de amoniac deschis lateral (cu structura din cadre cu două deschideri de 12 m la 6 m distanţă). Ambele depozite sînt lipsite de elemente turnate pe eşafodaje. Depozitul de ambalare are structura din cadre de 18 deschidere, la 6 m distanţă (ing. I. Iordăchescu ş.a. R.C.M.C., nr. 1 pag. 21—23).

— Ing. M. Mihăilescu şi arh. R. Creţoiu prezintă (nr. 1—1960, pag. 28—29) soluţia cu shed cu învelitori cilindrice de beton armat pentru aco-

perirea halei filaturii de rolan de 90×30 m, cu două deschideri de 15 m şi travei de 7,5 m, înălţime 5 m. S-a adoptat pentru profil curba de cicloidă scurtată racordată la capete cu arce de cerc, asigurînd astfel o luminozitate naturală de peste 150 lucşi.

— Ing. D. Grigoriu citează (nr. 3—1960, pag. 149) fabrica de rolan de la Săvineşti, unde preţul de cost a putut fi scăzut prin utilizarea în toată fabrica a unui singur cofraj mobil.

Întreprinderea de construcţii şi montaj M.I.P.C. foloseşte pentru lucru în timpul iernii la un şantier din Ploeşti, închiderea spaţiilor cu o prelată din polietilenă, confecţionată din fîşii transparente de 2 mm grosime, sudate între ele şi întărite la margini cu un material plastic mai rezistent, prinsă cu fire de relon de o schelă metalică.

Spaţiul închis se încălzeşte cu aeroterme la +15°C în interior, la exterior fiind —18° C.

În nr. 1—1960, pag. 55—56 se găsesc recomandările consfătuirii Comisiei pentru construcţii în colaborare cu Comisia de chimie pentru selecţionarea proiectelor şi a lucrărilor de unificare şi tipizare a părţilor de construcţii pentru industria chimică, din care notăm următoarele măsuri unice: clădiri industriale parter ; travea : 6 şi 12 m, deschideri 6 pînă la 18 m, din 3 în 3 m, iar peste 18 m din 6 în 6 m ; înălţimea clădirii pînă la calea de rulare a podului rulant : 5—8 m din 1 în 1 m iar peste 8 m din 2 în 2 m ; fără pod rulant : din 0,2 m 0,2 m pînă la structura acoperişului. Pentru clădiri etajate, înălţimea etajelor 3,6—7,2 din 0,6 în 0,6 m.

Se recomandă amplasarea utilajelor pe platforme deschise şi înlocuirea podurilor rulante cu capacitate redusă cu grinzi rulante sau monoraiuri. S-a elaborat o listă cu 108 utilaje tehnologice chimice care pot fi montate pe platforme în aer liber.

Pe aceeaşi linie, ing. R. Negru (nr. 1—1960, pag. 1—3) arată că, scoţînd utilajele din hale în aer liber se reduce ponderea lucrărilor de construcţii şi montaj în investiţii la 35—40%, permiţînd şi o mai rapidă punere în funcţiune a capacităţilor de producţie.

Ing. P. Rutta, opinînd pentru construcţii industriale descoperite (nr. 5—1960, pag. 264—268) citează calculele unei comisii din comitetul de stat pentru chimie al U.R.S.S., din care rezultă că dacă se amplasează o parte a utilajului tehnologic în exterior, volumul clădirilor se reduce la jumătate, costul lucrărilor de construcţie se reduce cu 30—40%, iar cheltuielile pentru instalaţiile de încălzire şi ventilaţie se reduc la jumătate. Aceste calcule au fost confirmate la reexaminarea proiectului Combinatului chimic din Salvatsk, unde s-au redus investiţiile cu 45 milioane ruble (din care 35 milioane la construcţii), reducîndu-se şi preţul de cost al produselor prin micşorarea cheltuielilor de exploatare cu 18%, scoţîndu-se în exterior utilajele pentru rectificarea, absorbţie şi vaporizare.

La alte proiecte s-au scos afară părţi din utilajul secţiei de separare a gazelor şi de compresiune.

În fabricile de acid sulfuric se pot amplasa în exterior cuptoarele, epuratoarele de praf şi camerele de epurare ; la fabricile de sodă decarbonatoarele, colectoarele de produse, preîncălzitoarele, centrifugele, stingătoarele de var, rezervoarele etc. (pag. 267).

Datorită acestor măsuri, industria chimică sovietică va economisi în septenal 6 milioane ruble.

Mai semnalăm articolul *„Construcţii acoperite cu azbociment ondulat susţinut cu pane şi ferme din oţel beton“* (ing. M. Popescu, nr. 3—1960, pag. 124—129) şi turn de răcire cu tiraj forţat (2 500 m^3/h pentru răcire de 20°C şi 5 000 m^3/h pentru o răcire de 10° C) din şase celule din beton armat protejat la interior cu trei straturi de fluaţi şi silicon (nr. 1—1960, pag. 30—33).

Problemele ridicate în Revista de Construcţii şi Materiale de Construcţii arată cu prisosinţă necesitatea unei colaborări strînze între cele două sectoare, pentru care au şi fost semnalate aici.

I. V. NICOLESCU şi V. MITROFANOVICI : **O industrie nouă, petrochimia. Societatea pentru răspîndirea ştiinţei şi culturii,** Bucureşti, 1959.

Valorificarea ţiţeiului şi a gazelor naturale, nu numai în direcţia obţinerii de combustibili şi lubrifianţi de calitate superioară, ci şi pe linia produselor petrochimiei, a marcat în ultimii ani un deosebit avînt.

În raportul ţinut la Congresul al III-lea al P.M.R., tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej a subliniat dezvoltarea mereu crescîndă pe care o va lua în ţara noastră petrochimia, această nouă ramură industrială ce se situează între industria chimică şi cea petrolieră. La noi există încă puţine publicaţii de popularizare scrise în acest domeniu care să vină în ajutorul celor doritori să se documenteze în această direcţie. De aceea, lucrarea prof. I. V. Nicolescu şi ing. V. Mitrofanovici vine să umple un gol resimţit.

Lucrarea este scrisă în spiritul dezvoltării pe care a luat-o şi o va lua petrochimia în lumina directivelor date de partid şi guvern în ţara noastră.

Într-un număr limitat de pagini, într-un stil curgător şi limpede, autorii prezintă cititorilor o imagine a dezvoltării petrochimiei în R.P.R. pentru a trece apoi la descrierea succintă a materiilor prime pentru industria chimică şi produselor petrochimice mai importante : cauciuc sintetic, mase plastice, fibre sintetice, solvenţi şi detergenţi.

Un număr relativ mare de scheme de fabricaţie foarte sugestiv prezentate, completează armonios textul. Tot pozitiv trebuie menţionate comparaţiile alese şi multiplele considerente tehnico-economice care imprimă textului o notă vie şi atrăgătoare.

Sporirea continuă a producției de acid sulfuric și îngrășăminte fosfatice este una din sarcinile care revin industriei chimice, pe baza Directivelor celui de-al III-lea Congres al P.M.R.

Astfel, la Uzina de acid sulfuric și superfosfat de la Năvodari, s-au executat pînă acum o serie de lucrări în scopul introducerii tehnicii noi în procesul de producție. Colectivele de muncitori, ingineri și tehnicieni din cadrul uzinei, institutului IPROCHIM și M.I.P.C., în colaborare cu specialiști sovietici, au reușit să pună la punct problemele tehnice legate de prăjirea piritelor în pat fluidizat. Acest procedeu este unul dintre cele mai moderne metode de prăjire intensivă a piritelor în procesul de fabricare al acidului sulfuric. De asemenea, s-a realizat o instalație termică de recuperare a căldurii în cuptoarele cu pat fluidizat, soluție care prezintă însemnate avantaje economice. Datorită instalației termice de recuperare a căldurii, răcirea se face prin transformarea apei în abur, care este folosit în instalațiile pentru încălzit ale uzinei. În cursul acestui an se vor monta un generator de curent electric și o turbină care vor furniza aproape gratuit energie electrică uzinei.

★

În sectorul de construcții și montaje al M.I.P.C., se depun eforturi susținute pentru introducerea pe scară tot mai largă a maselor plastice în lucrările de construcții și finisaje.

Anul acesta, masele plastice au fost experimentate cu succes pe șantierele construcțiilor de locuințe din cadrul industriei petrolului și chimiei. Astfel, specialiștii în acest domeniu au executat din mase plastice zugrăveli, vopsitorii de tîmplărie, pereți despărțitori și pardoseli la un bloc de locuințe din cvartalul III de la Onești, la două apartamente ale unui bloc de la Ploiești și un bloc de șase apartamente la Maliuc.

Asemenea lucrări se execută în momentul de față și în construcțiile clădirilor industriale de pe șantierul uzinei de anvelope de la Popești-Leordeni.

Experimentările arată că masele plastice care înlocuiesc materialele tradiționale în construcții de locuințe și industriale prezintă calități deosebite fiind rezistente, ieftine și cu un aspect plăcut. Specialiștii din Direcția Generală pentru Construcții și Montaje Uzine Chimice și Rafinării din M.I.P.C., urmăresc în special comportarea materialelor în anumite condiții climatice.

În viitorul apropiat, date fiind calitățile lor, masele plastice vor fi folosite în cantități tot mai sporite la confecționarea acoperișurilor, a țevilor de instalații electrice și de canalizare, în protecția anticorosivă, precum și în alte domenii de construcție.

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

107. ACETANILIDA $HNCOCH_3$
C_6H_5

Se obţine prin condensarea anilinei cu acid acetic glacial în vase de reacţie prevăzute cu manta şi refrigerente de reflux. Amestecul de reactanţi se ţine sub reflux 6—10 ore, pînă cînd nu mai rămîne anilină nereacţionată. Dacă în loc de acid acetic glacial se foloseşte un acid acetic mai diluat, temperatura masei de reactanţi trebuie ridicată la 150—160°C. După terminarea reacţiei, produsul este filtrat fierbinte, apoi răcit, şi după cristalizare este centrifugat şi uscat.

Pentru obţinerea unei acetanilide farmaceutice, acetanilida tehnică obtinută ca mai sus este supusă unei recristalizări, apele mume fiind refolosite la o şarjă următoare.

Alte variante ale acestui proces constau fie din folosirea anhidridei acetice în locul acidului acetic utilizînd un exces de anhidridă de 150%, iar ca mediu de reacţie benzenul, fie prin adăugarea acidului acetic glacial peste anilina adusă la fierbere.

Randamentul în acetanilidă folosind ca agent de condensare acidul acetic glacial este de circa 90%.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de acetanilidă tehnică sînt următoarele :

anilină 682 kg
acid acetic 545 kg.

Utilizări : Acetanilida este folosită fie ca produs intermediar în industria coloranţilor de sinteză organică, fie în industria de medicamente ca analgesic şi antipiretic.

În mici cantităţi ea este, de asemenea, folosită ca accelerator în industria cauciucului.

Producţia de acetanilidă este asigurată de cele mai multe ori în instalaţii universale de sinteză organică care, după necesităţi, pot fi utilizate şi la fabricarea altor produse intermediare. De obicei acestea sînt secţii anexe ale fabricilor de coloranţi sau de medicamente de sinteză. În ceea ce priveşte alegerea procedeului celui mai economic, aceasta variază de la o ţară la alta în funcţie de preţul de cost al acidului acetic şi al anhidridei acetice.

108. ACID ACETILSALICILIC
$CH_3 . O . C_6H_4 . COOH$

Se obţine prin acetilarea acidului salicilic cu anhidridă acetică, cu recuperarea acidului acetic rezultat şi a excesului de anhidridă acetică. Reacţia are loc în vase emailate sau confecţionate din oţel inoxidabil la temperaturi sub 90°C şi durează aproximativ 2—3 ore. Masa de reacţie este filtrată şi apoi răcită la 0°C pentru cristalizarea acidului acetilsalicilic format. Cristalele formate sînt centrifugate, spălate şi uscate pînă la o umiditate de circa 0,5%. Soluţiile mume de la centrifugare sînt utilizate la o şarjă următoare. În unele variante se foloseşte ca mediu de reacţie tetraclorura de carbon, acidul acetic sau hidrocarburi. Randamentul reacţiei de acetilare este de aproximativ 90%. Consumurile specifice de materii prime necesare obţinerii unei tone de acid acetic salicilic sînt :

acid salicilic 722 kg ;
anhidridă acetică 590 kg.

În paralel cu acidul acetilsalicilic rezultă şi 290 kg acid acetic/t.

Utilizări. Acidul acetilsalicilic este unicul medicament de sinteză care, deşi este cunoscut de 61 de ani, nu numai că nu a dispărut din terapeutica mondială, ci dimpotrivă are un consum în continuă creştere. Aceasta îl deosebeşte de cea mai mare parte din medicamentele noi care, datorită progreselor continue pe care le face medicina şi industria de medicamente în ultimii ani, sînt înlocuite de altele cu efecte terapeutice superioare sau cu efecte secundare mai reduse. Creşterea continuă a consumului de acid acetilsalicilic a permis perfecţionarea procesului de fabricaţie în vederea realizării şi a unui preţ de cost minim şi a unor calităţi superioare. Aceste obiective au dus la acoperirea acestei acetilări cu un mare număr de brevete, chiar şi pentru cele mai mici detalii.

Cantităţile importante de acid acetilsalicilic continuă să fie fabricate în cea mai mare parte de uzine chimice şi nu de laboratoare de medicamente, capacitatea minimă economică fiind apreciată la aproximativ 5 000 t anual.

109. ALEHIDĂ BUTIRICĂ

$CH_3 - CH_2 . CH_3 . CHO$

Se obţine prin oxosinteză din propilenă cu oxid de carbon şi hidrogen în prezenţa unui catalizator de cobalt. Procesul are loc într-un reactor în care propilena lichefiată este pusă în contact cu un amestec de oxid de carbon şi hidrogen. Reactorul este umplut cu o masă inertă pe care este depusă o sare de cobalt ce foloseşte drept catalizator (cobaltcarbonil sau hidrocarbonil). Reacţia are loc la presiuni de 75—150 at şi la temperaturi de 130—160°C. Întrucît reacţia este puternic exotermă temperatura reactorului trebuie controlată continuu. Menţinerea temperaturii se face utilizînd în reacţie un exces de propilenă care poate fi de patru pînă la cinci ori cantitatea necesară, exces ce este apoi reciclat.

Gazele ce părăsesc reactorul pe la partea superioară sînt trecute printr-un turn de spălare cu ulei care reţine vaporii de propilenă antrenaţi şi sînt apoi reciclate. Masa de reacţie lichidă ce se evacuează continuu pe la partea inferioară a reactorului este trecută într-o coloană de decobaltizare unde la o presiune de aproximativ 5 at carbonilul de cobalt este scos din soluţii sub formă de oxid sau cobalt metalic. Pentru a accelera descompunerea cobaltcarbonilului în coloana de decobaltizare se barbotează un curent de hidrogen.

După eliminarea catalizatorului, aldehida butirică brută este supusă distilării pentru separarea izomerilor.

Randamentul de reacţie este de aproximativ 80%.

Consumurile specifice de materii prime pentru obţinerea unei tone de aldehidă izobutirică sînt :

propilenă (87%) 682 kg ;
oxid de carbon 350 m_3 ;
hidrogen 350 m^3.

Aldehida butirică se mai obţine şi prin dehidrogenarea alcoolului butilic sau prin hidrogenarea aldehidei crotonice în prezenţa cromatului de cupru sau de nichel drept catalizator.

Utilizări. Cele mai importante cantităţi de aldehidă butirică produsă sînt oxidate la acid butiric necesare acetobutiratului de celuloză. Aldehida butirică serveşte, de asemenea, ca intermediar în industria lacurilor şi vopselelor, precum şi în industria produselor auxiliare pentru cauciuc. Aldehida izobutirică se foloseşte mai des la fabricarea alcoolului izobutilic şi a acetatului de izobutil.

Instalaţiile pentru fabricarea aldehidei butirice sînt instalaţii de oxosinteză care pot fi folosite şi la prepararea altor aldehide pornind dela hidrocarburile olefinice imediat inferioare şi gaze de sinteză. Pe această cale în cadrul rafinăriilor de petrol şi a uzinelor petrochimice se fabrică cantităţi mari de aldehide cu pînă la 19 atomi de carbon, din care, prin hidrogenare se obţin alcoolii respectivi sau, prin oxidare, acizii. Datorită multiplelor utilizări pe care alcoolii alifatici şi acizii respectivi le au în cele mai variate domenii ale industriei, instalaţiile de oxosinteză au căpătat în ultimii ani o mare amploare. Capacităţile de producţie ale acestora variază de la 5 000 la 30 000 t/an, iar costul investiţiilor variază în funcţie de capacitatea de producţie, de metoda de regenerare a catalizatorului şi de puritatea urmărită în produsul finit.

Produse chimice

— Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă:
● Oxid de zinc calitatea I-a ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotipie-aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri. — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu. Aliaje de cupru cu staniu, servesc la turnarea lagărelor pentru mașini unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

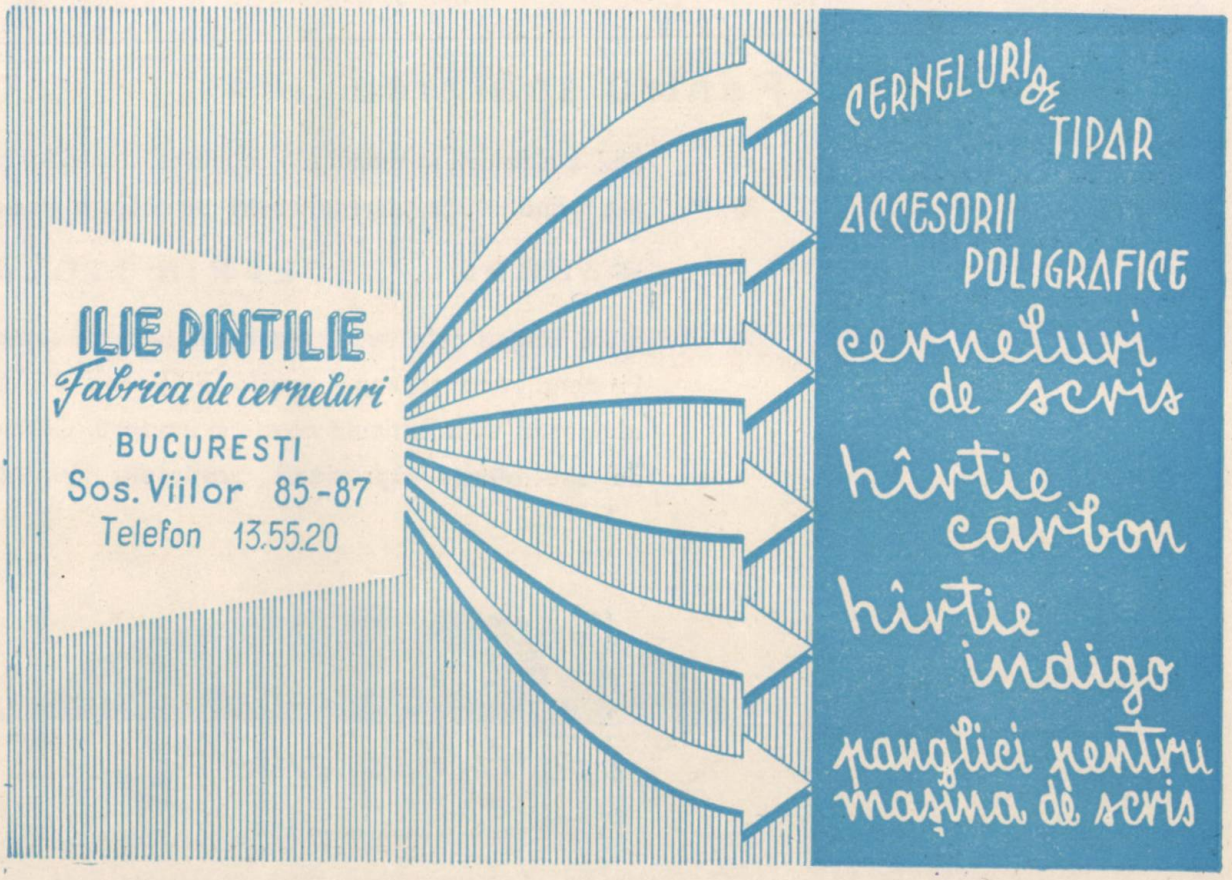
5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

SOLEX

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **BUCUREȘTI**

Intreprindere metalurgică de stat



TIEx25

Pentru spălarea

lînii s-a folosit la timpul său ca material auxiliar prețios urina. Astăzi, agenții noștri de spălare moderni

WALOPOL, SECLARIN, ITOLAN

cruță munca prin excelenta lor putere de spălare. Ei menajează țesătura textilă prețioasă și permit obținerea unor articole curate și inodore. Cercurile de specialitate apreciază produsele garantate

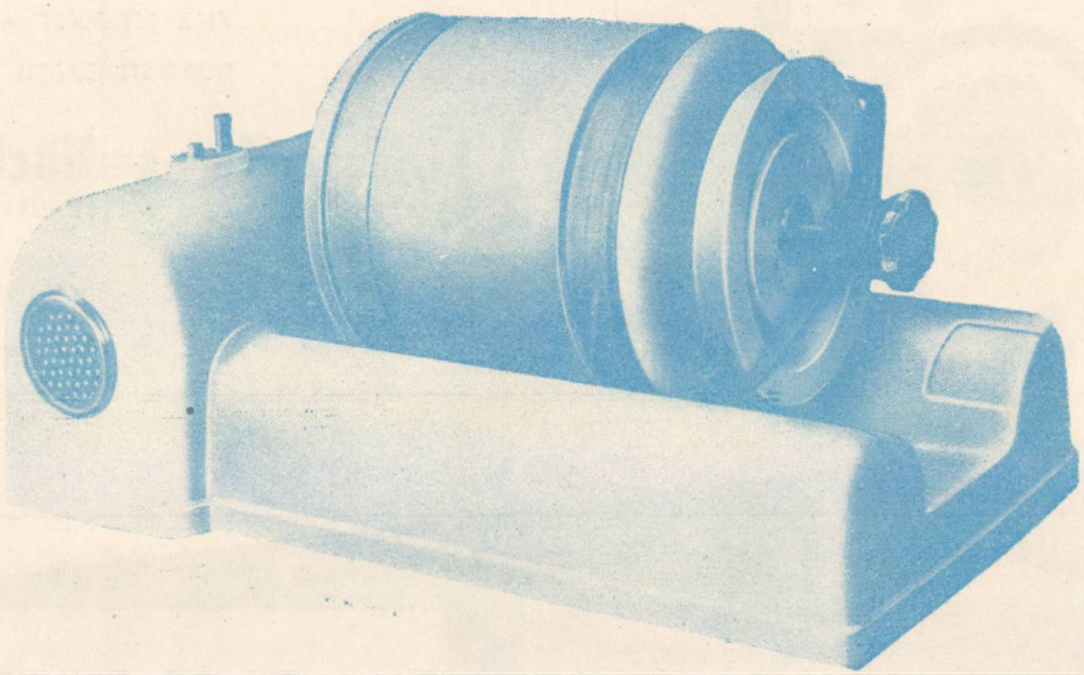
FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

MOARĂ CU BILE
ACŢIONATĂ ELECTRIC
Tip 106

Poate fi folosită în: INDUSTRIA CHIMICĂ, FARMACEUTICĂ ŞI CERAMICĂ, PRECUM ŞI ÎN LABORATOARE LA MĂCINAREA USCATĂ ŞI UMEDĂ A DIFERITELOR SUBSTANŢE CHIMICE, DROGURI, MEDICAMENTE, VOPSELE, LACURI ETC., PENTRU OBŢINEREA CELOR MAI FINE PARTICULE



CARACTERISTICI TEHNICE:

Greutatea netă	70 kg
Dimensiunile	635×372×315 mm
Capacitatea tamburului	6 l
Greutatea bilelor	3 kg
Diametrul tamburului	240 mm
Lungimea tamburului	300 mm
Diametrul orificiului tamburului	100 mm
Turaţia motorului	2800 rot/min
Turaţia tamburului	60 rot/min
Puterea necesară	0,2 kW

VEB (K) MASCHINENBAU — und SCHWEISSBETRIEB HALLE
HALLE/SAALE
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

materiale de umplutură

active (întăritoare)

de culori deschise

pentru industria

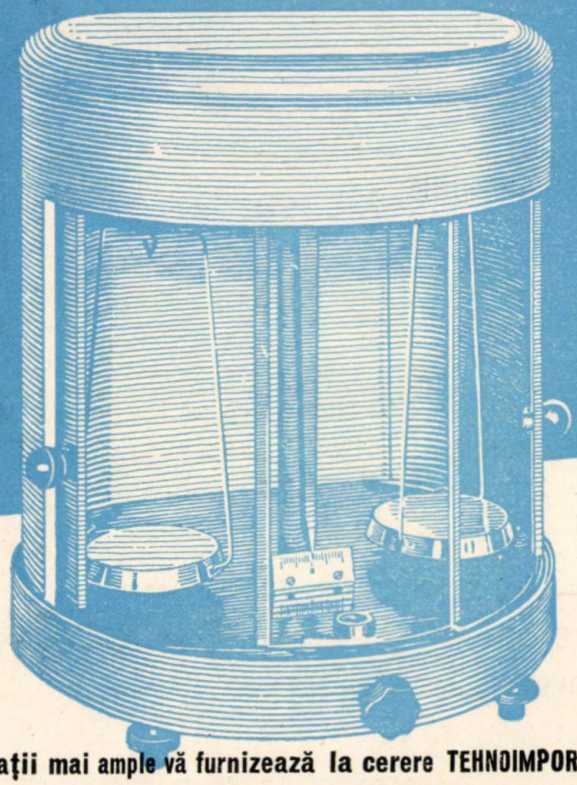
cauciucului

VN3 NEOVIT AS7

DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft

WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND



BALANŢA DE PRECIZIE

Balanţa de precizie de construcţie recentă (greutate maximă de cîntărire 200 g) are o sensibilitate ridicată şi este indicată în mod special pentru cîntăriri izolate sau de serie în laboratoarele oricăror ramuri industriale, farmacii, şcoli etc. Toate piesele sînt protejate superficial. Descărcarea pîrghiei şi inelelor are loc printr-un opritor paralel. Capacul demontabil al cutiei permite accesul uşor la mecanismul de cîntărire. Două geamuri rotunde glisante închid spaţiul de cîntărire

VEB OSCHATZER WAAGENFABRIK · OSCHATZ/SA

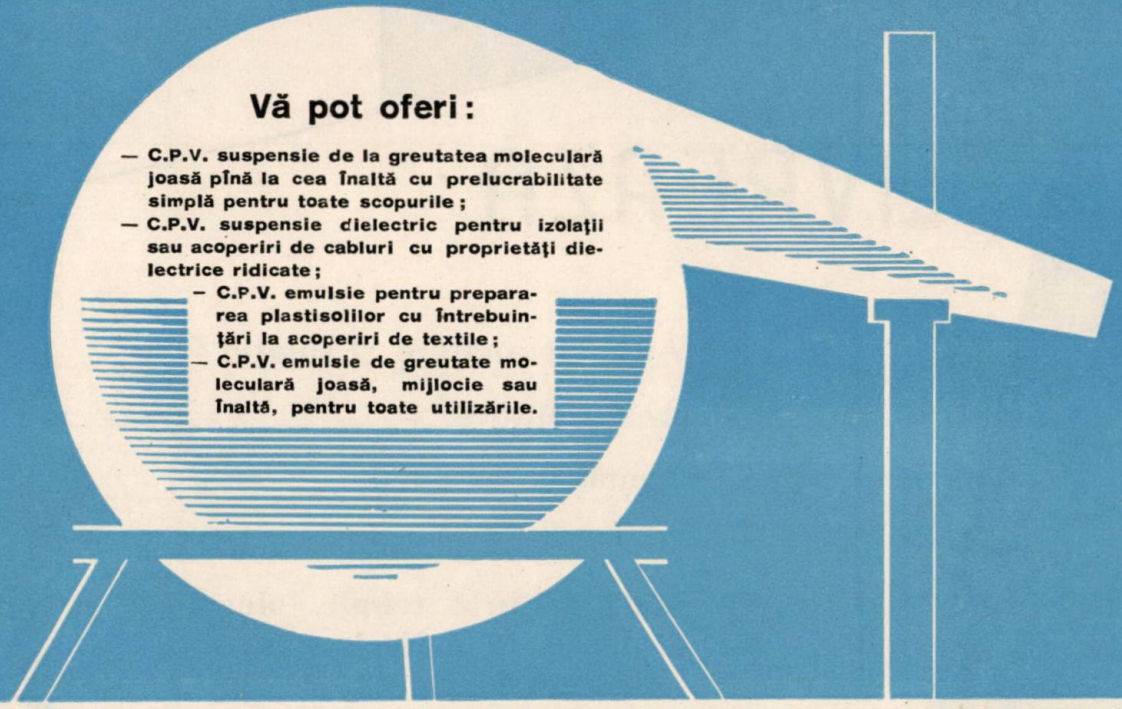
Informaţii mai ample vă furnizează la cerere TEHNOIMPORT

STRADA DOAMNEI 5 — BUCUREŞTI

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

„UZINELE CHIMICE TURDA"

CAL. ARMATA ROȘIE Nr.18 - TEL. 503-505

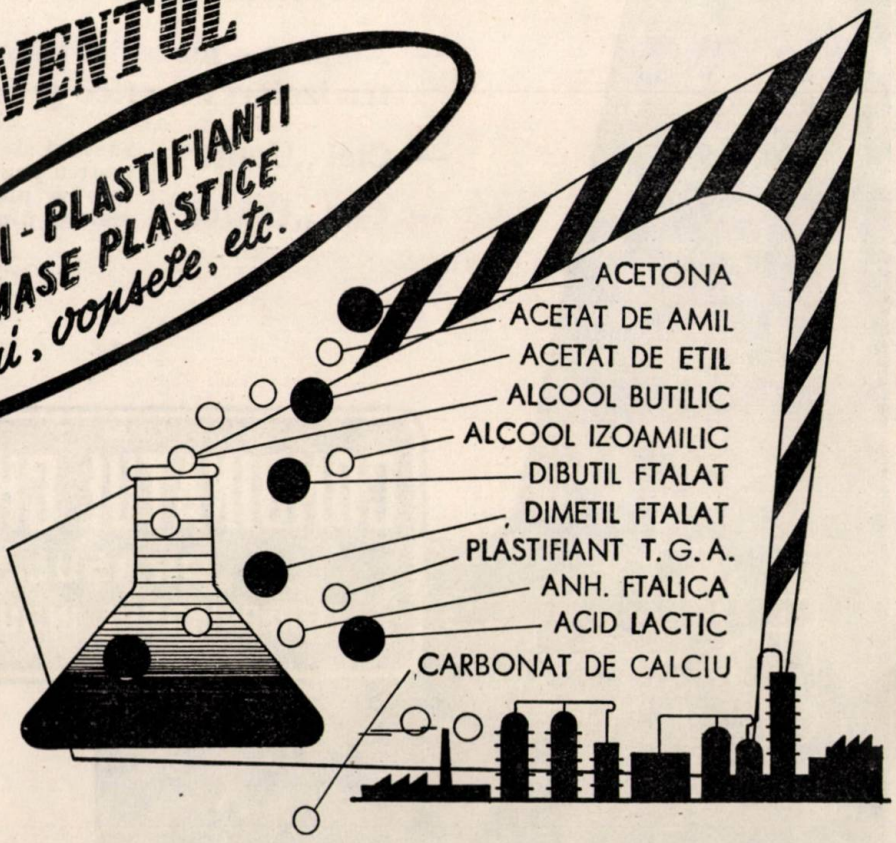


Vă pot oferi:

— C.P.V. suspensie de la greutatea moleculară joasă pînă la cea înaltă cu prelucrabilitate simplă pentru toate scopurile;
— C.P.V. suspensie dielectric pentru izolații sau acoperiri de cabluri cu proprietăți dielectrice ridicate;
— C.P.V. emulsie pentru prepararea plastisolilor cu întrebuințări la acoperiri de textile;
— C.P.V. emulsie de greutate moleculară joasă, mijlocie sau înaltă, pentru toate utilizările.

La I.I.S. SOLVENTUL

SOLVENTI - PLASTIFIANTI
PENTRU MASE PLASTICE
lacuri, vopsele, etc.



LA CERERE PUTEM FABRICA:

DIETIL FTALAT
2 E.H. FTALAT
TRIACETINA
ACETINA

I.I.S. Solventul Spl. Titulescu Nr. 31 Timișoara

LIVREAZĂ:

— **Amoniac anhidru şi soluţie 25%**

— **Acid azotic 98%**

— **Azotat de amoniu**

— **Uree**

— **Acid sulfuric tehnic, oleum 20% şi acid sulfuric de acumulatori**

— **Nitroceluloză pentru lacuri**

— **Ampora — material poros pentru izolări acustice şi termice**

— **Clei „Urelit“**
— **Clei „Urefor“**
} **adezivi sintetici pentru panele, placaje si plăci aglomerate din lemn**

COMBINATUL CHIMIC „I.V.STALIN"

ORAŞUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

Pentru:
- vopsele în uleiuri,
- culoare complimentară pentru alb:
- în fabricarea zahărului,
- în soluțiile de var în gospodării,
- în construcțiile industriale,

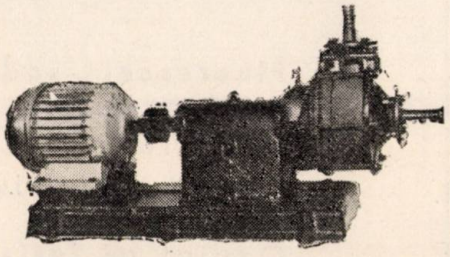
folosiți:
- pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

ULTRAMARIN

FABRICAT LA I.I.S. „METALOCHIMICA" PLOIEȘTI

I.I.S.
ANTICOROZIV
BUCUREȘTI

LIVREAZĂ LA CERERE:



Pompe centrifugale din grafal
Schimbătoare de căldură din grafal
Ventile cauciucate
Ventile C.P.V., conducte etc.
rezistente în medii puternic corosive.

Execută, de asemenea, protecții prin:
- cauciucare
- bachelitare
- placare cu C.P.V. polietilenă

precum și pardoseli din material plastic.

Se pot executa după proiectele beneficiarilor instalații care lucrează în medii corosive.

I.I.S. „ANTICOROZIV" București
ȘOS. VITAN Nr. 112 — RAIONUL TUDOR VLADIMIRESCU — TEL. 21.75.88

ÎN
TRATAMENTUL
FORMEI EXUDATIVE
A TUBERCULOZEI
PULMONARE SE OBȚIN
REZULTATE BUNE CU

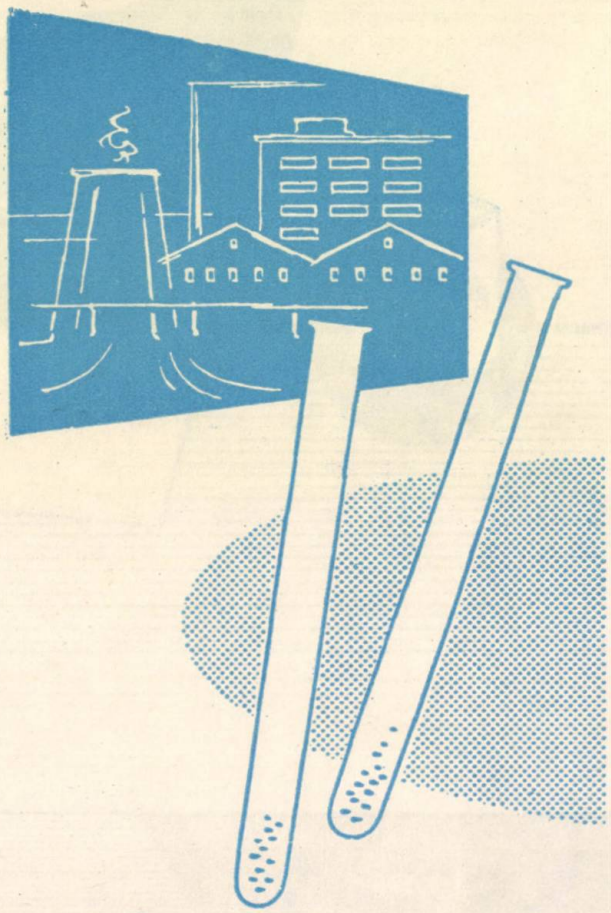
VAGOTONICUL

NEOESERIN-ISIS

TABLETE a 4 mg

ISIS-CHEMIE KG ZWICKAU

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Fluorescein-sodiu
Acid percloric
m-Cloranilină
Acetat de sodiu
Xantogenat
Oxalat de feri-amoniu
Sulfocianură de amoniu

VEB LABORCHEMIE APOLDA

Labor- und Industriechemikalien

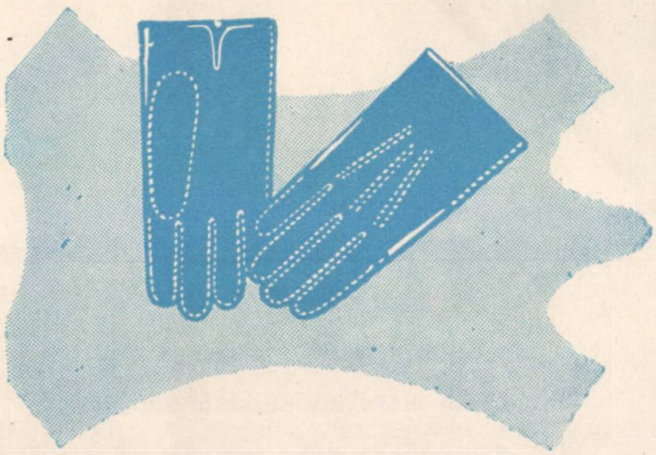
INDUSTRIE — und LABORCHEMIKALIEN
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Din totdeauna

sămăluirea a constituit o operație importantă în tăbăcărie.

În locul preparatelor de sămăluire din excremente, utilizate în trecut, chimia a elaborat preparate tanante enzimatice, care asigură o prelucrare igienică.

În felul acesta s-au creat concomitent premisele unei tehnologii sigure și controlabile.



De aceea specialiștii din tăbăcărie preferă în prezent **Pepsizimele** din sortimentul întreprinderii

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Nou

ca idee

Nou

ca execuţie

Nou

ca format

Cele 10 caracteristici principale ale aparatului **PENTI:**

Greutate redusă — numai 230 g

Cutie metalică eloxată auriu

Obiectiv de mare capacitate 1:3,5/30 mm

Vizor îngropat

Reglarea rapidă şi practică prin clapă de film

Protejare contra expunerii suprapuse

Sistem comod de introducere a filmului

Contor de clişee

Formatul negativului 18×24 mm, deci 24 clişee pe un rulou.

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

La toate formele de stază venoasă ca și la anomaliile hemoragice periferice

VASOKASTAN

Extract de castan sălbatic, bogat în flavonoizi și liber de saponină cu adaos de distilat de hamamelis și vitamina B_1

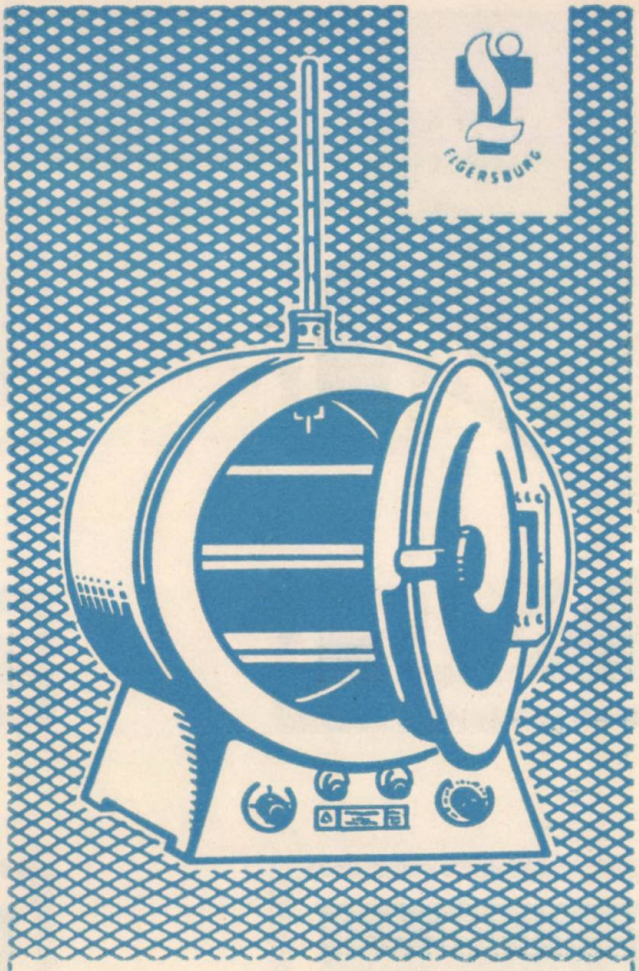
LICHID ȘI FIOLE

În anumite cazuri este deosebit de eficace utilizarea de

VASOKASTAN FIOLE

★

VEB LEIPZIGER ARZNEIMITTELWERK
LEIPZIG 05
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

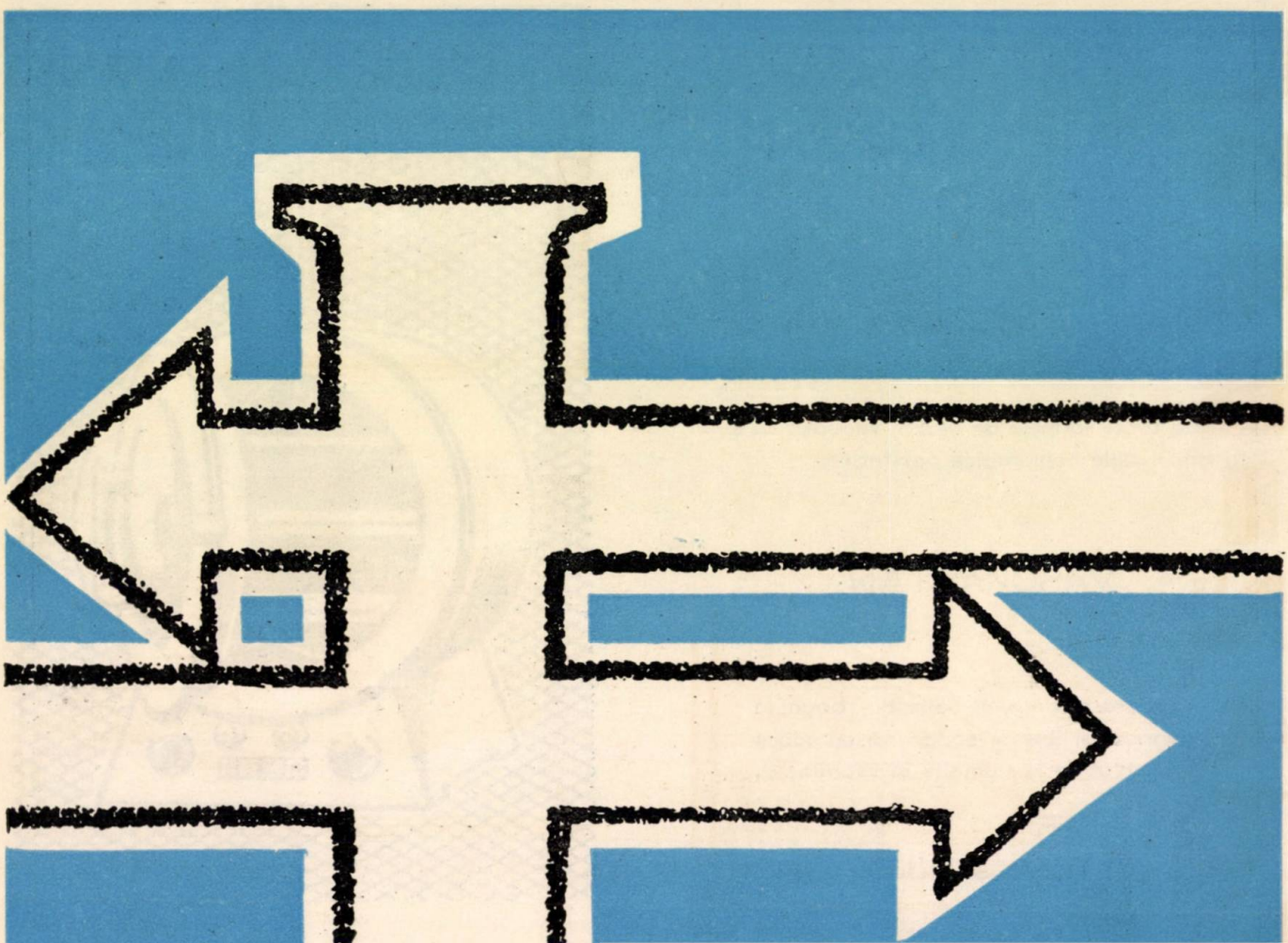


Etuve tip 902 și 983

Cu încălzire electrică, menținere automată a temperaturii constante, cu reglare continuă între 40 și 220°C, cu o precizie de reglare ridicată. Abaterea de la temperatură constantă ± 1°C. Etuva este indicată pentru procese de uscare, tratamente termice de orice fel precum și pentru sterilizare.

VEB (K) Labortechnik Elgersburg
Elgersburg (Thüringen)

Ambasada Republicii Democrate Germane în Republica Populară Romînă. Secția Comercială
București, Calea Dorobanților 14

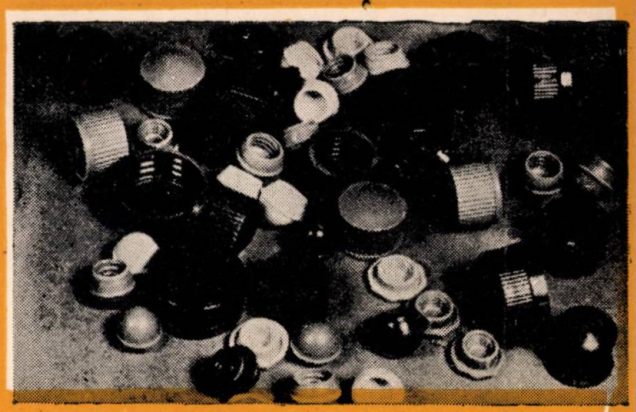


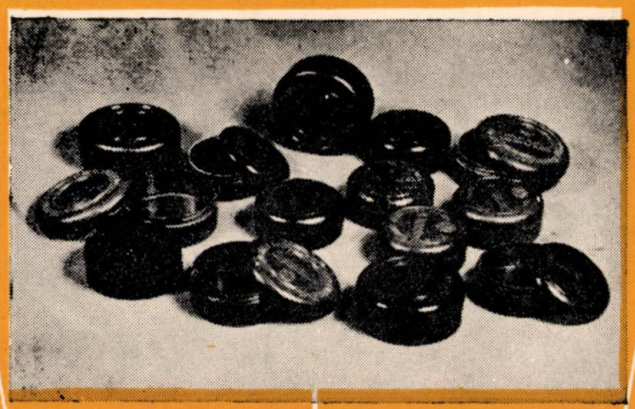
Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA – CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

COMBINATUL CHIMIC





I. Articole din bachelită modificată cu cauciuc

1. Ambalaje pentru industria cosmetică

II. Din aminoplast

1. Capace și bușoane pentru flacoane și borcane
2. Ambalaje diferite

III. Din celuloid

1. Plăci de diferite grosimi și culori sidefate

Nota

Pentru producția de serie, furnizorul execută proiectarea și sculele necesare presării pieselor respective

FĂGĂRAȘ

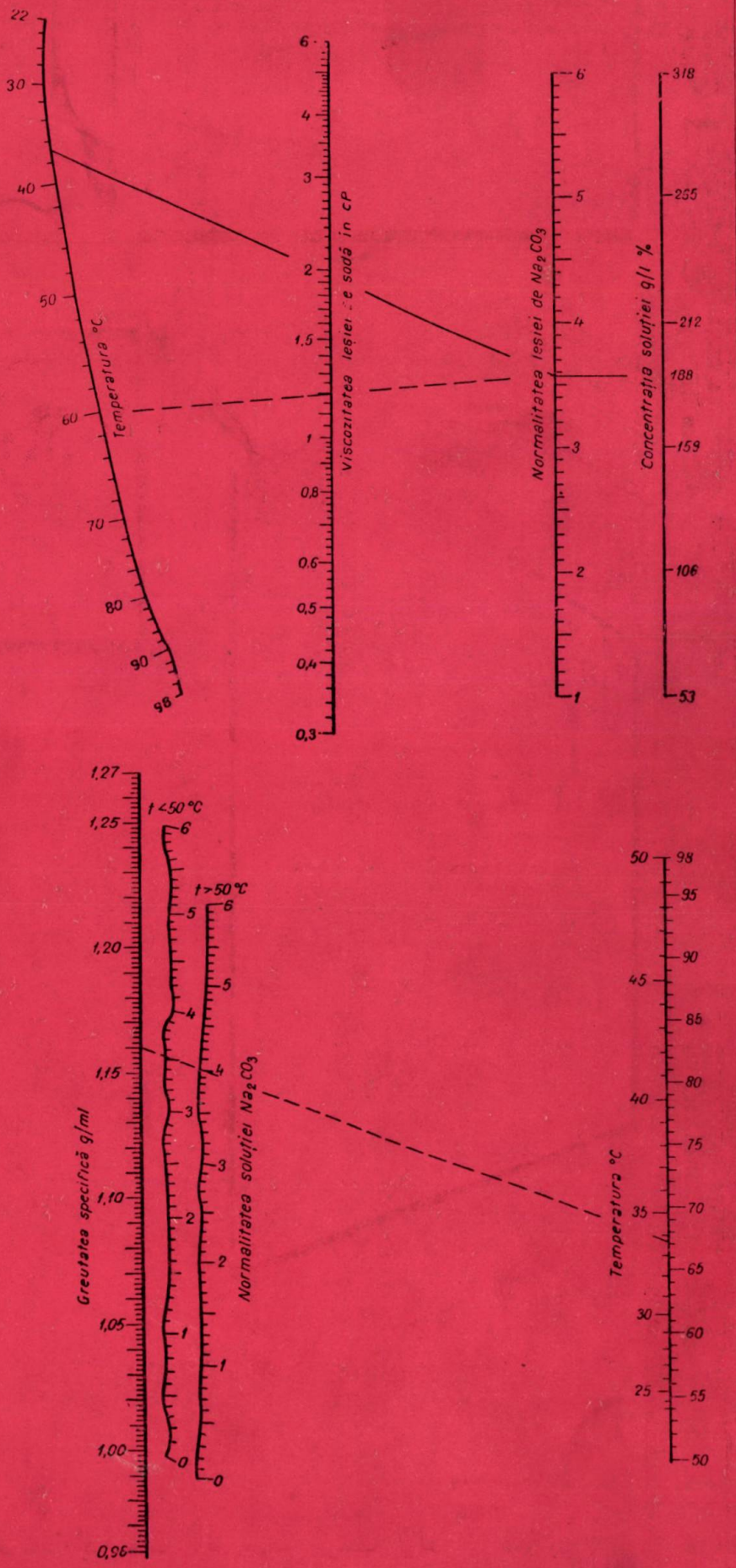
Relația între greutatea specifică, normalitatea și viscozitatea soluțiilor de Na_2CO_3 (după D. S. Davis)

A. Greutatea specifică a soluțiilor de Na_2CO_3 de diverse normalități între 23—98°C.

Exemplu: Se determină greutatea specifică a unei leșii de Na_2CO_3 la temperatura de 33,5°C și se găsește 1,16 g/ml. Se unește punctul 1,16 de pe verticala din stînga a fig. *A* de sus, cu punctul 33,5 de pe verticala temperaturilor din dreapta. Linia trasată intersectează linia normalităților cu $t<50°C$ în punctul 3,54. Se observă că aceeași greutate specifică o are și soluția de normalitate 4,01 la temperatura de 67 (punctul de intersecție cu linia $t>50°C$). Se unește punctul 33,5 de pe linia din stînga a fig. *B* de jos cu linia normalităților din dreapta, și se găsește viscozitatea 1,95 cP. Dacă se dorește să se cunoască viscozitatea de la 60°C (linia întreruptă) se găsește 1,2 centipoises.

Trasînd din punctul 3,54 de pe linia normalităților o dreaptă orizontal, se citesc concentrațiile corespunzătoare, în cazul dat 188 g/l. (Pentru corecția g.-sp la 15°C a se vedea nomograma din Revista de Chimie nr. 7, 1954.

B. Viscozitatea soluțiilor de Na_2CO_3 în funcție de normalitate și temperatură.



C. 9747. I. P. 3 = București

Lei 5

REVISTA DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr 11 p. 621 - 684, Bucureşti, Noiembrie, 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 11, Noiembrie 1960

CUPRINS

Pag.

N. Ungurean, Tehnica nouă în domeniul macromoleculelor în lumina Simpozionului internațional de chimie macromoleculară de la Moscova 621

I. V. Nicolescu, Contribuții sovietice la studiul mecanismului reacțiilor catalitice ale unor hidrocarburi 626

E. Bodnar, Activitatea de proiectare conform sarcinilor trasate de cel de-al III-lea Congres al P.M.R. 630

Gh. Chivu și Gh. Ianculescu, Automatizarea în industria amoniacului 635

Fr. Gotthard și I. Minea, Separarea metilciclopentanului din benzină prin rectificare. I. Asupra echilibrului lichid-vapori al amestecurilor *n*-hexan/metilciclopentan benzen 642

L. Blum-Lazăr și A. Cazan, Obținerea electrolitică a hidroxidului de cobalt 647

N. Goldenberg și E. Cosma, Procedeul de acoperire a suprafețelor metalice prin sinterizarea unei pulberi de polietenă în pat fluidizat 653

LABORATOR

C. Liteanu și M. Vancea, Despre determinarea intervalului de viraj al indicatorilor 658

A. Velniceriu, Cu privire la analiza indirectă. Nota I: Interpretări noi ale analizei indirecte simple 661

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

Seb. Apostolache, Determinarea fotometrică a aluminiului cu alizarina — S din soluțiile de aluminat de sodiu 664

PROTECȚIA MUNCII

O. Miclescu și H. Davidson, Unele probleme de echipament de protecție în industria derivaților nitro-amino-aromatici . . . 667

CRONICA 670

SCURTE COMUNICĂRI

M. Sterescu și N. Keim, Dozarea polarografică a *p*-sulfonamido-chinoxalinei . . . . . .

E. Ruckenstein, Observații în legătură cu o metodă experimentală folosită pentru determinarea coeficientului de transfer de căldură lichid-particulă într-un strat fluidizat 671

N. Keim, M. Sterescu, C. Cristescu și P. Scarlete, Studiul polarografic al unor derivați de uracil și azauracil 672

DOCUMENTARE 673

NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE 675

INDICI TEHNICO-ECONOMICI 678

E 1HH6

СОДЕРЖАНИЕ

Н. Унгуряну, Новая техника в области макромолекул в свете Московского симпозиума по макромолеку лярной химии 621
И. В. Николеску, Вклад советской науки в области изучения ароматизации углеводородов 626
Е. Боднар, Проектирование соответственно директивам III Съезда РРП 630
Г. Киву и Г. Янкулеску, Автоматизация в производстве аммиака 635
Ф. Готтарди и И. Миня, Отделение метил-циклопентана из бензина ректификацией. 1. О равновесии жидкость-пары смесей n-гексан/метил-циклопентан/ бензол. 642
Л. Блум-Лазар, Й А. Казан, Получение гидрата кобальта электролитическим способом. 647
Н. Гольденберг и Е. Косма, Способ покрытия металлических поверхностей синтеризацией полиэтиленового порошка в кипящем слое 653

ЛАБОРАТОРИЯ

К. Литяну и М. Ванга, Об определении промежутка изменения цвета индикаторов 658
А. Вельничеру, О косвенном анализе. Заметка I: Новая интерпретация несложного косвенного анализа 661

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

С. Апостолаке, Фотометрическое определение алюминия ализарином в растворах алюмината натрия. 664

ОХРАНА ТРУДА

О. Миклеску и Х. Давидсон, Некоторые вопросы защитных приспособлений на производстве нитро-амино-ароматических производных 667

ХРОНИКА 670

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. Стереску и Н. Кейм, Полярографическое определение сульфонами - докинокислана 671
Е. Рукенштейн, Замечания в связи с экспериментальным методом, применяемом для определения коэффициента теплопередачи системы жидкость – частицы в флюидизированном слое 671
Н. Кейш, М. Стереску, К. Кристеску и П. Скарлете, Полярографическое исследование ряда производных урацила и азоурацила 672

ДОКУМЕНТАЦИЯ 673
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 675
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 678

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1885

Р. Киву и Г. Янкулеску: **Автоматизация в производстве аммиака.**

В течение последних лет на производстве аммиака в области комплексной автоматизации достигнуты значительные успехи.

В статье представлены схемы автоматизации по агрегатам и установкам, по фазам для производства аммиака из газа метана, спроектированные или в стадии внедрения на преобладающем количестве установок в Румынии.

himie 11, 11, p. 635

: 658. 563

Ф. Готтарди и Миня: **Отделение метил-циклопентана из бензина ректификацией. 1. О равновесии жидкость пары смесей n-гексан / метил-циклопентан / бензол.**

Вслед за обсуждением литературных данных по вопросу равновесия жидкость-пар в смесях n-гексан /метил-циклопента/ н бензол и образованию азеотропов среди этих углеводородов, представлены результаты отделения перерывной ректификацией, исходя из их смесей. Полученные результаты доказывают образование азеотропа n-гексан-бензол, соответственно более старым литературным данным.

Rev. Chimie 11, 11, p. 642

Д К 547. 514.2: 665. 521. 2

Л. Блум-лазар и А. Казан: **Получение гидрата кобальта электролитическим способом.**

В статье рассматривается получение окиси кобальта электролитическим способом. В качестве электролита служит раствор хлористого натрия, причем применяется кобальтовый растворимый анод.

В статье приводятся:

А. Определение оптимальных условий электролиза; в этих условиях получается 99% к.п.д. тока и удельный расход энергии 1,41 квт. час/кг.

Б. Изучение температурного поведения гидрата кобальта термогравиметрическим анализом.

В. Уточнение технологического процесса.

Rev. Chimie 11, 11, p. 647

Д К 546. 733—36: 621. 357. 2

А, Вельничеру: **О косвенном анализе. Заметка I. Новая интерпретация несложного косвеного анализа.**

На основе графического построения системы уравнений косвенного анализа с учетом случайных погрешностей, возникающих при соответствующих определениях, выводится параллелограм критических погрешностей, обясняющнх возможность получения отрицательных результатов. Доказывается участие отрицательных результатов в средней окончательных данных.

Rev. Chimie 11, 11, p. 661

Д К 515

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
N. Ungurean, Die moderne Technik auf dem Gebiet der Makromolekülen in Anbetracht auf die Tagung für Makromolekularchemie in Moskau	621
I. V. Nicolescu, Sowjetische Beiträge zum Studium des katalytischen Reaktionsmechanismus einiger Kohlenwasserstofie	626
E. Bodnar, Die Projektierungstätigkeit im Rahmen der vom III-tem Kongress der R.A.P. gestellten Aufgaben	630
Gh. Chivu und Gh. Ianculescu, Die Automatisierung in der Ammoniakindustrie	635
Fr. Gotthard und I. Minea, Die Trennung von Methylcyclopentan von Benzin durch Rektifizierung. 1. Über das Gleichgewicht flüssig-Dampf der *n*-Hexan /Methylcyclopentan/ Benzol-Mischungen	642
L. Blum-Lazăr und A. Cazan, Die elektrolytische Herstellung von Kobalthydroxyd	647
N. Goldenberg und E. Cosma, Überzüge auf metallischen Oberflächen durch Sintern eines Polyäthylenpulvers im Wirbelbett	653
LABORATORIUM	
C. Liteanu und M. Vancea, Über die Bestimmung des Umschlagspunktes der Indikatoren	658
A. Velniceriu, Über die indirekte Analyse. I-te Mitteilung. Neue Interpretierungen der einfachen indirekten Analyse	661
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN	
Seb. Apostolache, Photometrische Bestimmung von Aluminium mit Alizarin S in Natriumaluminatlösungen	664
ARBEITSSCHUTZ	
O. Miclescu und H. Davidson, Einige Probleme der Schutzausrüstungen in der Industrie der aromatischen Nitroaminoderivate	667
CHRONIK	670
KURZREFERATE	671
M. Sterescu und N. Keim, Die polarographische Bestimmung von *p*-Sulfonamidochinoxalin	671
E. Ruckenstein, Bemerkungen zu einer Versuchsmethode für die Bestimmung des Wämeübertragungskoeffizienten zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht	671
N. Keim, M. Sterescu, C. Cristescu und P. Scarlete, Las polarographische Studium einiger Uracyl- und Azouracylderivate	672
DOKUMENTIERUNG	673
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	675
TECHNISCH–WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	678

Gh. Chivu und Gh. Ianculescu: **Die Automatisierung in der Ammoniakindustrie.**

Die komplexe Automatisierung in der Ammoniakindustrie hat in den letzten Jahren grosse Fortschritte gemacht.

Der Verfasser beschreibt Automatisierungsschemas für Agregate, Anlagen und Phasen in der Ammoniakfabrikation auf Erdgasbasis, die projektiert oder in Ausführung stehen für den grössten Teil der Anlagen in unserem Lande.

Rev. Chim. 11, 11, p. 635

D. K. 661.53:658.654

Fr. Gotthard und I. Minea: **Die Trennung von Methylcyclopentan von Benzin durch Rektifizierung. 1. Über das Gleichgewicht flüssig-Dampf der *n*-Hexan/Methylcyclopentan/Benzol-Mischungen.**

Der Verfasser gibt einen Überlick der erzielten Ergebnisse bei der diskontinuierlichen Rektifizierung von *n*-Hexan/Methylcyclopentan/Benzol-Mischungen. Diese Ergebnisse sind ein Beweis für die Bildung des Azeotrops *n*-Hexan/Benzol, in Übereinstimmung mit den älteren Literaturangaben.

Rev. Chim. 11, 11, p. 642

D. K. 547.514.2:665.521.2

L. Blum-Lazăr und A. Cazan: **Die elektrolytische Herstellung von Kobalthydroxyd.**

Es wurde die Herstellung von Kobaltoxyd aus elektrolytischem Kobalthydroxyd untersucht, unter Anwendung einer Natriumchloridlösung als Elektrolyt und einer löslichen Kobaltanode.

Unter optimalen Elektrolysebedingungen wurde eine Stromausbeute von 99% und ein spezifischer Energieverbrauch von 1,41 kWh/kg erzielt.

Das thermische Verhalten des Kobalthydroxyds wurde thermogravimetrisch bestimmt.

Rev. Chim. 11, 11, p. 647

D. K. 546.733-36:621.357.2

A. Velniceriu: **Über die indirekte Analyse. I-te Mitteilung. Neue Interpretierungen der einfachen indirekten Analyse.**

Auf Grund der graphischen Dartellung des Gleichungssystems der indirekten Analyse, mit Hinblick auf die Zufälligkeitsfehler, die bei den Bestimmungen vorkommen, wurde das Parallelogramm der kritischen Fehler abgeleitet, das die Möglichkeit des Vorkommens von negativen Ergebnissen erklärt. Es wird die Beteiligung der negativen Ergebnisse zum arithmetischen Mittel des Endergebnisses bewiesen.

Rev. Chim. 11, 11, p. 661

D. K. 545

SOMMAIRE

Pag.

N. Ungurean, La nouvelle technique dans le domaine des macromolécules, par rapport aux travaux du Symposion de chimiè macromoléculaire de Moscou . 621

I. V. Nicolescu, Contributions sovietiques à l'étude du mécanisme des réactions catalytiques de certaines hydrocarbures 626

E. Bodnar, L'activité d'élaboration des projets conformément aux directives du III-ème Congrès du Parti Ouvrier Roumain 630

Gh. Chivu et Gh. Ianculescu, L'automation dans l'industrie de l'ammoniaque 635

Fr. Gotthard et I. Minea, La séparation du méthylecyclopentane de la benzine par rectification 1. Sur l'équilibre liquide-vapeurs des mélanges *n*-héxane-méthylecyclopentane-benzène 642

L. Blum-Lazăr et A. Cazan, L'obtention électrolitique de l'hydroxide de cobalt 647

N. Goldenberg et E. Cosma, Le procédé de récouvrement des surfaces métalliques par sintérisation d'une poudre de polyethylène en couche fluidisée 653

LABORATOIRE

C. Liteanu et M. Vancea, Sur la détermination de l'intervale de virage des indicateurs 658

A. Velniceriu, Sur l'analyse indirecte. Note I. Nouvelles interprétations de l'analyse indirecte simple 661

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

Seb. Apostolache, Détermination photométrique de l'aluminium par l'alizarine S dans les solutions d'aluminate de soude 664

PROTECTION DU TRAVAIL

O. Miclescu et H. Davidson, Quelques problèmes de l'équipement de protection dans l'industrie des dérivés nitro-amino-aromatiques 667

CHRONIQUE 670

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. Sterescu et N. Keim, Le dosage polarographique de la *p*-sulfonamidochinoxaline 671

E. Ruckenstein, Observations concernant une méthode expérimentale utilisée pour la détermination du coefficient du transfert de chaleur liquide – particule dans une couche fluidisée 671

N. Keim, M. Sterescu, C. Cristescu et P. Scarlate, L'étude polarographique de certains dérivés de l'uracile et de l'azouracile 672

DOCUMENTATION 673

NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 675

INDÈXES TECHNO-ÉCONOMIQUES 678

Gh. Chivu et Gh. Ianculescu: **L'automation dans l'industrie de l'ammoniaque.**

L'automation complexe dans l'industrie de l'ammoniaque a fait de grands progrès ces dernières années.

Dans cet article on présente des schémas d'automation pour agrégats et installations, par phases, pour la fabrication de l'ammoniaque en partant du méthane, projetés et en cours d'exécution dans la majorité des installations de notre pays.

Rev. Chim. 11, 11, p. 635

C. D. 661.53:658.654

Fr. Gotthard et. I. Minea: **La séparation du méthylecyclopentane de la benzine par rectification. 1. Sur l'équilibre liquide-vapeurs des mélanges n-héxane-méthylecyclopentane-benzène.**

L'étude présente les résultats des séparations par rectification discontinue en partant des mélanges de *n*-héxane méthylecyclopentane-benzène. Les résultats obtenus prouvent la formation de l'azéotrope *n*-héxane-benzène, en concordance avec les données antérieures de la littérature.

Rev. Chim. 11, 11, p. 642

C. D. 547.514.2:665.521.2

L. Blum-Lazăr et A. Cazan: **L'obtention électrolitique de l'hydroxide de cobalt.**

On étudie l'obtention de l'oxide de cobalt au moyen de l'hydroxide de cobalt préparé électrolitiquement, utilisant comme électrolite une solution de chlorure de sodium et un anode soluble de cobalt.

Dans les conditions optimales d'électrolyse on obtient un rendement de courant de 99% et une consommation spécifique d'énergie de 1,41 kWh/kg.

Rev. Chim. 11, 11, p. 647

C. D. 546.733-36:621.357.2

A. Velniceriu: **Sur l'analyse indirecte. I. Interprétations nouvelles de l'analyse indirecte, simple.**

De la représentation graphique du système d'équations de l'analyse indirecte, en considérant les erreurs accidentales qui surviennent, on déduit le parallélogramme des erreurs critiques qui explique aussi la possibilité d'apparition des résultats négatifs. On démontre la participation des résultats négatifs à la moyenne du résultat final.

Rev. Chim. 11, 11, p. 661

C. D. 545

CONTENTS

	Pag.
N. Ungurean, The modern technique in the field of macromolecules as reflected at the Meeting for macromolecular chemistry in Moscow	621
I. V. Nicolescu, Soviet contributions to the study of the mechanism of catalytical reactions of some hidrocarbons	626
E. Bodnar, The projectation activity as resulting from the IIIrd Congress of the R.W.P.	630
Gh. Chivu and Gh. Ianculescu, The automatisation in the ammonia industry	635
Fr. Gotthard and I. Minea, The separation of methylcyclopentane from gasoline by rectification. I. On the equilibrium liquid-vapour of the *n*-hexane/methylcyclopentane/benzene mixtures	642
L. Blum-Lazăr and A. Cazan, The electrolytic obtention of cobalt hydroxide	647
N. Goldenberg and E. Cosma, The method of coating metalic surfaces by sintering a polyethylene powder in fluidised bed	653
LABORATORY	
C. Liteanu and M. Vancea, On the determination of the turning interval of indicators	658
A. Velniceriu, On the indirect analysis. Ist report. New interpretations of the simple indirect analysis	661
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
Seb. Apostolache, The photometric determination of aluminium with alizarine-S in sodium aluminate solutions	664
WORK SAFETY	
O. Miclescu and H. Davidson, Some problems of protection equipment in the aromatic nitroamino-derivatives industry	667
CHRONICAL	670
BRIEF REPORTS	
M. Sterescu and N. Keim, The polarographic determination of *p*-sulphonamidochinoxaline	671
E. Ruckenstein, Remarks on an experimental determination method of the heat transfer coefficient between a liquid and a particle in a fluidised layer	671
N. Keim, M. Sterescu and P. Scarlete, The polarographic study of some uracyl- and azouracyl derivatives	672
DOCUMENTATION	673
ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD	675
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	678

Gh. Chivu and Gh. Ianculescu: **The automatisation in the ammonia industry.**

In the last years, important progresses were realised in the complex automatisation of the ammonia industry.

The article presents automatisation schemes for unit set of machines, plants and phases in the manufacture of ammonia from methan gas, which are projected or on the way to be realised at the major part of the plants in our country.

Rev. Chim. 11, 11, p. 635

D. C. 661.53:658.654

Fr. Gotthard and I. Minea: **The separation of methylcyclopentane from gasoline by rectification. I. On the equilibrium liquid-vapour of the *n*-hexane/methylcyclopentane/benzen mixtures.**

The article presents the results obtained in the separation by discontinuous rectification of the *n*-hexane/metylcyclopentane/benzene mixtures. These results are demonstrating the azeotrope *n*-hexane/benzene according to the former literature data.

Rev. Chim. 11, 11, p. 642

D. C. 547.514.2:665.521.2

L. Blum-Lazăr and A. Cazan: **The electrolytic obtention of cobalt hydroxide.**

The author studied the obtention of cobalt oxide from electrolytic cobalt hydroxide, using as electrolyte a solution of sodium chloride and a soluble cobalt anode.

Under optimal conditions of electrolysis, the author obtained a current yield of 99% and a specific energy consumption of 1,41 kWh/kg. The thermal behaviour of the cobalt hydroxide was determined by thermogravimetric analysis.

Rev. Chim. 11, 11, p. 647

D. C. 546.733-36:621.357.2

A. Velniceriu: **On the indirect analysis. I-st report. New interpretations of the simple indirect analysis.**

From the graphic representation of the equation system of the indirect analysis by considering the accidental errors to be expected in the determinations, the author deduced the parallelogram of the critical errors; this one explains the apparition possibility of negative results. The author demonstrated that the negative results participate to the arithmetic mean of the final result.

Rev. Chim. 11, 11, p. 661

D. C. 545

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 11 Noiembrie 1960

TEHNICA NOUĂ ÎN DOMENIUL MACROMOLECULELOR ÎN LUMINA SIMPOZIONULUI INTERNAŢIONAL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ DE LA MOSCOVA

N. Ungurean
Candidat în ştiinţe tehnice

În ultimul timp, Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată organizează anual, în diferite ţări, simpozioane pe problemele chimiei macromoleculare. În acest an, simpozionul a avut loc între 14—18 iunie, la Moscova, cu circa 1 200 participanţi din 27 de ţări.

Buna organizare a lucrărilor simpozionului a dat posibilitate participanţilor să cunoască problemele actuale şi de perspectivă în domeniul produşilor macromoleculari şi anume: liniile principale de dezvoltare a cercetării ştiinţifice în domeniul chimiei macromoleculare, ramurile acesteia cu perspectiva optimă de obţinere a polimerilor, domeniile noi de aplicare a polimerilor, stadiul în care se află interpretarea teoretică a diferitelor fenomene şi cele mai moderne metode de cercetare.

La deschiderea simpozionului participanţii au fost salutaţi cu multă căldură de preşedintele Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., A. N. Nesmeianov, şi de preşedintele Comitetului de Stat pentru Chimie, V. S. Feodorov, care în cuvîntul lor au subliniat însemnătatea teoretică şi practică a acestei manifestări ştiinţifice.

Lucrările simpozionului s-au desfăşurat în trei secţii, fiind axate pe problemele de bază ale chimiei macromoleculare: sinteza polimerilor, procese de polimerizare şi policondensare şi transformări chimice în macromolecule. În şedinţele plenare au fost prezentate patru referate generale de către V. A. Karghin (U.R.S.S.), H. Mark (S.U.A.), N. N. Semenov (U.R.S.S.) şi P. Doty (S.U.A.). Pe secţii au fost expuse circa 180 de comunicări ştiinţifice, delegaţia U.R.S.S. prezentînd 65 de lucrări foarte variate cuprinzînd aproape toate domeniile chimiei macromoleculare. Trebuie subliniat faptul că delegaţii din toate ţările au fost unanimi în a recunoaşte că cele mai interesante comunicări teoretice şi practice prezentate la simpozion au fost făcute de cercetătorii sovietici.

Delegaţia romînă a prezentat următoarele comunicări: R. Mihail şi J. Herşcovici *„Despre mecanismul de formare a polimerilor stereoregulaţi“*, L. Alexandru şi L. Dascălu *„Sinteza poliureidelor prin policondensare interfacială“*, L. Alexandru, M. Opriş, A. Ciocănel *„Eterii cianoetilic şi aminopropilic ai alcoolului polivinilic“*, O. Solomon, M. Dimonie, C. Ambruş, M. Tomescu *„Polimerizarea vinilcarbazolului cu catalizatori de tip butil-litiu şi tetraclorură de titan“*.

Utilizarea tot mai largă a produşilor macromoleculari, în cele mai diverse ramuri ale tehnicii şi în viaţa de toate zilele, imprimă un ritm de dezvoltare extrem de rapid producţiei de polimeri sintetici. Numai producţia maselor plastice a crescut de la circa 250 mii t în anul 1939 la circa 1 milion t în anul 1949, ajungînd la peste 4 milioane t în anul 1959. Acest ritm accelerat de dezvoltare a producţiei de materiale plastice se explică atît prin preţul de cost redus cît şi prin proprietăţile lor: capacitatea de a se modela uşor la presiuni şi temperaturi joase, densitatea mică, proprietăţile dielectrice excepţionale, posibilitatea de a fi colorate după dorinţă, transparenţa, rezistenţa la coroziune, adeziunea uşoară faţă de alte materiale etc. Folosirea materialelor plastice determină în mare măsură ridicarea productivităţii muncii în toate ramurile tehnicii, lărgeşte resursele de materii prime pentru industrie şi contribuie sensibil la mărirea cantităţii şi a gamei sortimentelor bunurilor de larg consum.

În continuare redăm cîteva dintre problemele mai importante, care au constituit o largă bază de discuţie în lucrările simpozionului.

★

După cum a reieşit din lucrări, în prezent se acordă o deosebită atenţie perfecţionării metodelor de sinteză şi găsirii unor noi metode de obţinere a produşilor macromoleculari.

Numeroase cercetări sînt îndreptate spre dirijarea reacţiilor pentru obţinerea de produşi cu structura dorită. Se ştie că proprietăţile fizico-chimice şi în mod deosebit cele mecanice depind în foarte mare măsură de structura polimerilor. Studiile întreprinse în ultimii ani au arătat că polimerii proveniţi din compuşi de tip vinilic pot fi stereoregulaţi — izotactici sau sindiotactici — şi neregulaţi — atactici, după modul în care sînt aranjate catenele în polimer.

Polimerii stereoregulaţi au în multe cazuri structură cristalină şi densitate mărită. Proprietăţile fizico-mecanice şi termice ale acestora sînt adesea superioare celor ale polimerilor cu structura neregulată.

În polimerizarea hidrocarburilor nesaturate pentru obţinerea de produşi stereoregulaţi, importanţă deosebită au noile metode de sinteză în prezenţa promotorilor obţinuţi dintr-un compus organo-metalic cum este $Al(C_2H_5)_3$ cu halogenura unui metal tranziţional ca de pildă $TiCl_4$.

Atenţia este îndreptată spre obţinerea polimerilor din olefine ca etilena, propilena, butilena şi altele; poliolefinele devin grupa cea mai importantă a materialelor plastice, atît ca volum de producţie, cît şi în ceea ce priveşte varietatea posibilităţilor de folosire.

Polietilena, reprezentantul cel mai bine studiat din această clasă, atinge în prezent o producţie de aproape un milion t anual, fiind fabricată prin cele trei procedee de bază: la presiune înaltă, la presiune medie şi la presiune joasă. Polimerii se deosebesc prin gradul de cristalizare şi densitatea lor, care variază între 0,925 şi 0,970 g/cm^3.

La presiune şi temperatură înaltă, folosindu-se ca iniţiator oxigenul sau unii peroxizi, se formează un polimer cu densitate mică. Din comunicări a reieşit că în ultimul timp, fiind utilizaţi peroxizi mai puţin stabili, ca percarbonaţi şi perboraţi, s-a reuşit ca la o presiune de 1 500 at să se micşoreze temperatura de reacţie de la 180 la 45°C şi să se obţină polimeri cu densitatea 0,960 g/cm^3. Folosind ca iniţiatori oxizi metalici activaţi, presiunea poate fi redusă la 30—40 at (procedeu la presiune medie), obţinîndu-se polimeri cu densitate de circa 0,955 g/cm^3. Acest procedeu a început să se răspîndească datorită simplităţii sale şi faptului că nu necesită aparatură specială de înaltă presiune. În comunicarea acad. T o p c i e v a fost amintit procedeul romînesc (autor R. M i h a i l) de polimerizare la presiune medie, folosindu-se drept solvent polimerul de polietilenă, rezultat în timpul polimerizării. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că nu mai este necesară uscarea polimerului şi viteza de reacţie creşte.

Polimerizarea la presiune joasă se efectuează în prezenţa promotorilor complecşi formaţi din alchili metalici cu săruri de metale tranziţionale. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că se elimină aparatura costisitoare de înaltă presiune şi reacţia poate fi dirijată spre polimeri de înaltă cristalinitate, cu densitate maximă.

În ultimul timp se acordă o deosebită atenţie studiului polimerizării stereoregulate a α-olefinelor, datorită proprietăţilor termice şi mecanice superioare ale acestora. Astfel, polipropilena izotactică are temperatura de înmuiere 165—170°C. A început producerea ei pe scară industrială şi, datorită proprietăţilor ei superioare şi costului redus al materiei prime, se prevede o creştere rapidă a producţiei de polipropilenă. Din polipropilenă pot fi obţinute, în afară de mase plastice, fibre a căror rezistenţă mecanică şi faţă de acţiunea agenţilor chimici întrece pe aceea a altor fibre sintetice cunoscute. Prin adăugarea unor stereomodificatori ca $P(C_6H_5)_3$ sau $OP[N(CH_3)_2]_3$ se poate obţine o polipropilenă cu o structură stereoregulată de alt tip, cu un punct de înmuiere de 185°C.

Polibutena izotactică are temperatura de înmuiere de circa 130°C, iar prin utilizare de stereoregulatori se poate obţine un polimer cu temperatura de topire de circa 150°C. Interesul pentru polibutenă a crescut foarte mult, deoarece materia primă este accesibilă şi polimerul se prelucrează uşor; el poate fi utilizat la temperaturi joase, menţinîndu-şi proprietăţile.

Unii copolimeri pe bază de olefine au proprietăţi elastomere; de exemplu, cel obţinut din etilenă şi propilenă, vulcanizat, a fost încercat tehnic, dovedind proprietăţi avantajoase de elasticitate, rezistenţă la îmbătrînire şi la acţiunea ozonului, avînd în acelaşi timp un preţ foarte redus.

Au fost prezentate comunicări privind polimerizarea stereoregulată a dienelor. Se ştie că produsele fabricate din cauciuc pe bază de polibutadienă obţinută pe cale obişnuită au importante neajunsuri (deformare lentă, rezistenţă mică la crăpare etc.). Polibutadiena cu

un conținut mare de grupe cis-1,4, obținută în prezența unor catalizatori speciali, poate fi folosită atît singură cît și în amestec cu alți elastomeri în producția de anvelope și alte obiecte, fiind rezistentă la frecare și uzură și dezvoltînd o cantitate mică de căldură etc.

Poliizoprenul cu conținut mare de grupe cis-1,4 are proprietățile cauciucului natural. Prețul de cost este mai mic decît al cauciucului natural și mai poate fi redus dacă vor fi puse la punct metode mai eficace de obținere a monomerului. În prezent se desfășoară cercetări importante pentru găsirea unor metode mai economice de obținere a izoprenului.

Folosindu-se noi metode de polimerizare, la temperaturi joase, în prezența unor radicali liberi sau prin mecanismul ionic, s-a reușit obținerea unor polimeri sindiotactici ca polieteri vinilici, alcool polivinilic, poliacrilați etc. Alcoolul polivinilic sindiotactic, de pildă, este un polimer cristalin, cu temperatură înaltă de înmuiere, insolubil în apă. Fibrele obținute din acest polimer au un modul foarte ridicat și sînt extrem de rezistente. Aceste fibre vor fi folosite la obținerea cordului pentru anvelope.

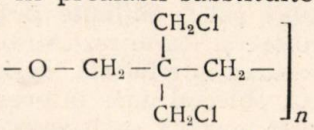
O problemă importantă căreia i se acordă în prezent un interes deosebit este aceea a obținerii de monomeri de puritate foarte înaintată. Polimerizarea stereospecifică este influențată direct chiar de urmele de impurități care se află în monomeri.

Numeroase cercetări sînt îndreptate spre perfecționarea metodelor de obținere a polimerilor cunoscuți, spre simplificarea procedeelor tehnologice și îmbunătățirea proprietăților lor. Astfel de cercetări se referă în special la polimerii care se produc în proporții industriale, întrucît, existînd sursa de materii prime, pot fi obținuți prin investiții minime polimeri mai ieftini și cu proprietăți superioare. În acest sens trebuie înțelese numeroasele cercetări care se fac în prezent în domeniul produșilor vinilici halogenați, poliesterilor, poliamidelor, poliuretanilor etc.

Printre compușii vinilici halogenați, clorura de polivinil ocupă primul loc. Domeniile de aplicare a acesteia se extind continuu, mai ales prin îmbunătățirea rezistenței mecanice și a transparenței. Mult studiați în prezent sînt polimerii fluorurați, care prezintă proprietăți deosebite de stabilitate termică și chimică.

Printre produsele de policondensare s-a dezvoltat intens în ultimul timp producția și utilizarea poliesterilor combinați, saturați și nesaturați, cu adaos de stiren sau alți monomeri, sub formă de produse stratificate pentru construcții civile, construcții de automobile, bărci, panouri etc. Dintre poliesterii saturați, politereftalații sînt folosiți în mare măsură la obținerea fibrelor sintetice.

Dintre polieterii a căror producere a luat amploare și care sînt studiați și în prezent pot fi amintiți poliformaldehida, polioxietilena și „pentona" — un polimer condensat provenit din pentaeritritră în care grupele hidroxilice au fost în prealabil substituite cu clor :

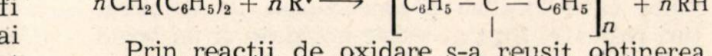


Datorită răspîndirii și prețului redus al materiei prime și proprietăților lor fizico-chimice și mecanice, producția polieterilor capătă o mare dezvoltare.

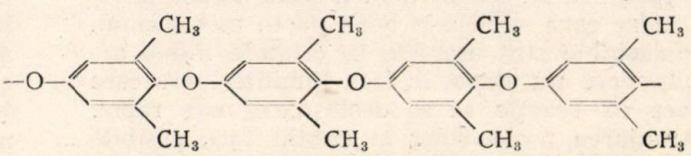
Poliamidele găsesc aplicații din ce în ce mai largi și producția lor este în continuă creștere. Se studiază pentru sinteza unor poliamide noi utilizarea lactamelor superioare ca enantolactamele, caprolactamele, lactamele C_{12}. precum și a diferitelor poliamide care au în lanț grupe nesaturate, folositoare în domeniul lacurilor. De curînd au apărut poliaminotriazolii, produși comparabili cu poliamidele, care se obțin prin condensarea acizilor bibazici cu hidrazina. Interesul pentru acești polimeri se datorează temperaturii lor foarte înalte de înmuiere, care variază între 242 și 360°C.

★

În ultimii ani au apărut cîteva metode noi de sinteză a polimerilor. Astfel, V. V. Korșak a prezentat metoda de „polirecombinare" care constă în reacția dintre radicalii liberi ai unor peroxizi cu atomii de hidrogen ai monomerilor și recombinarea monomerilor radicalici formați în polimer. Difenilmetanul formează în prezența peroxizilor polidifenilmetilena :

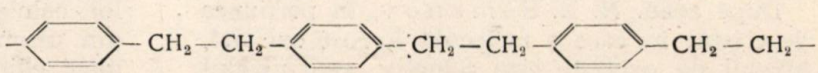


Prin reacții de oxidare s-a reușit obținerea eterului polifenilic :



Oxidarea se face cu amine în prezența cuprului monovalent. Polimerul are o stabilitate termică și chimică extrem de mare.

Tot prin oxidare, la temperaturi foarte ridicate — de circa 800°C — s-a reușit obținerea unor polimeri ai unor hidrocarburi aromatice care au o rezistență termică de peste 400°C. Astfel, din *p*-xilen se obține poliparaxililenul :



Printr-o metodă nouă, de polimerizare la temperatură joasă (între —20 și —100°C) în prezența unor catalizatori anionici ca Na,

NaCN, au fost obținuți polimeri liniari ai monoizocianaților :

$$R-N=C=O \longrightarrow -\overset{R}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{R}{\underset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

Din polimeri pot fi obținute pelicule transparente, incolore și foarte rezistente.

Policondensarea interfacială, deși recent realizată, a făcut obiectul unor interesante comunicări. Această metodă se bazează pe reacția între cloranhidridele unor acizi dicarboxilici cu dioli sau diamine dizolvați în solvenți diferiți, nemiscibili. Polimerul se formează la suprafața de contact dintre cele două faze. Reacția decurge în mod spontan, obținîndu-se polimeri cu greutate moleculară foarte mare. Prin această metodă pot fi obținuți policarbonați, poliamide și alți polimeri ; la ICECHIM au fost sintetizate poliureide (lucrare prezentată la simpozion) :

$$(n+1)H_2N-R-NH_2+n\,COCl_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N-RNH-(CO-NH-R)_n-NH_2+2\,n\,HCO$$

Mai mulți autori (N. N. Semenov, V. A. Karghin, M. Magat, C. H. Bamfor și alții) au constatat că în faza solidă a monomerilor, aproape de temperatura lor de topire (care uneori este sub —100°C), reacția de polimerizare se desfășoară cu viteze foarte mari, uneori chiar cu explozie. Pentru explicarea acestui fenomen neașteptat au avut loc interesante discuții. O amplă comunicare în această privință a fost prezentată în ședința plenară de acad. N. N. Semenov (U.R.S.S.), care a arătat că pentru explicarea mecanismului acestor reacții nu mai pot fi aplicate legile obișnuite care explică polimerizarea la temperaturi ridicate. Sînt necesare noi date și un bogat material experimental.

Acad. N. N. Semenov a emis, totuși, unele ipoteze care explică în bună parte mecanismul. Moleculele sînt aranjate în cristale într-o ordine care nu există în faza lichidă, lucru care face ca reacția să se desfășoare mai rapid. Aranjarea moleculelor în cristal face posibilă transmiterea energiei, care inițiază actul elementar de unire, moleculei vecine de monomer, care la rîndul său transmite energia următoarei molecule fără o activare termică. Astfel, întreg complexul de molecule aflate în această situație reacționează aproape spontan, transformîndu-se în polimer. Reacția cu viteză mare are loc numai în jurul temperaturii de topire a cristalului. La o temperatură mai ridicată sau mai scăzută reacția decurge încet.

După acad. N. N. Semenov, în porțiunea de cristal în care o moleculă a fost excitată, nivelul de excitare este colectiv, este nivelul de excitare al cristalului în întregime. Electronul poate să se miște liber și cu viteza undei pe întreg cristalul. Aceasta determină ca energia eliberată în primul act de unire a unei molecule cu radicalul primar să excite un întreg sistem format din n molecule, lucru care duce la unirea spontană a tuturor n moleculelor în polimer.

Din lucrările simpozionului a reieșit interesul mare pe care îl acordă numeroși cercetători polimerilor elemento-organici și anorganici. Pe lîngă siliconii cunoscuți — se cercetează încă introducerea de noi grupe organice și anorganice pentru a obține polimeri rezistenți la temperaturi înalte — se studiază sinteza de produși macromoleculari conținînd titan, aluminiu, magneziu etc. Remarcabilă a fost expunerea acad. K. A. Andrianov (U.R.S.S.), care pe baza unui studiu teoretic a arătat căile pe care trebuie să se desfășoare cercetările pentru sinteza noilor polimeri.

Un documentat referat privind polimerii anorganici (care nu conțin atomi de carbon) a fost prezentat de E. Thilo (R.D.G.). Acest domeniu nou al polimerilor anorganici se bucură în prezent de atenția multor cercetători, datorită perspectivelor pe care le prezintă. Au fost sintetizați pînă în prezent numeroși polimeri anorganici pe bază de fosfor, bor, aluminiu, titan, siliciu etc., care au foarte mare stabilitate termică, dar care, datorită unor dificultăți tehnologice, sînt încă în faza de laborator.

În prezent, în U.R.S.S., S.U.A. și în alte țări se desfășoară cercetări în domeniul biopolimerilor (produșii macromoleculari care stau la baza țesuturilor din organismele vii). Acest domeniu nou de cercetare, care cuprinde de fapt aplicarea metodelor din chimia macromoleculară în domeniul biologiei, s-a dovedit a fi extrem de rodnic. Deși în laborator nu s-a reușit pînă în prezent decît sinteza unor fragmente de biopolimeri, studiile întreprinse asupra macromoleculelor naturale, în deosebi asupra structurii albuminelor și acizilor nucleici, au dus la stabilirea unor legi și determinarea unor structuri pe cale să explice importante fenomene biologice. Interesantă a fost expunerea despre polinucleotide și acizii nucleici, care în prezent sînt obiectul unor studii de bază în biologie, dat fiind rolul lor deosebit în transmiterea eredității și altor factori, prezentată de P. Doty (S.U.A.) în ședința plenară.

La simpozion, numeroase comunicări au fost consacrate problemelor privind transformarea chimică a produșilor macromoleculari. Acad. Z. A. Rogovin a prezentat un referat despre metodele noi de modificare a proprietăților celulozei și altor polizaharide. Cercetările din ultimii ani au arătat că diferite transformări chimice ale celulozei și îndeosebi grefarea ei cu alți produși chimici face posibilă obținerea unor fibre ale căror calități depășesc cele ale fibrelor sintetice cunoscute. Cercetă-

rile în acest domeniu sînt extrem de importante, celuloza fiind produsul macromolecular natural cu resurse inepuizabile.

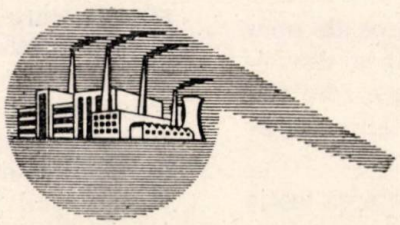
Multe cercetări se fac în prezent pentru sinteza și studiul polimerilor grefați și bloc-polimerilor. Unele probleme teoretice și practice privind acești polimeri au fost expuse de G. Smets (Belgia). Sinteza acestor polimeri este impusă de necesitatea schimbării proprietăților polimerilor în scopul adecvat diferitelor aplicații tehnice și al elucidării unor aspecte teoretice.

Folosirea diferitelor metode de iradiere (raze X, raze γ etc.) în sinteza sau transformarea polimerilor preocupă în prezent un mare număr de cercetători. O documentată expunere asupra stadiului actual al cercetărilor în acest domeniu a fost prezentată de M. Magat (Franța). Inițierea polimerizării sub influența radiațiilor are un caracter radicalic.

Iradierea polimerilor duce la modificarea proprietăților lor datorită formării de rețele chimice în interiorul acestora. Se încearcă obținerea de polimeri grefați prin iradiere. Polimerul îmbibat cu un monomer oarecare se iradiază, formînd, alături de radicalii monomerului, macroradicali ai polimerului, care reacționează cu monomerul. O altă metodă de grefare constă în iradierea polimerului în prezența oxigenului, rezultind peroxizi și punți de peroxizi. Grefarea polimerului se obține după iradiere, îmbibare cu un monomer și încălzire.

Multilateral au fost dezbătute la simpozion diferitele aspecte teoretice ale problemelor legate de cinetica reacțiilor de polimerizare și policondensare, de rolul diferiților factori care intervin în aceste procese. O mare parte din lucrări au abordat problemele polimerizării radicalice și ionice. Amintim, printre altele, referatele prezentate de A. V. Topciev (U.R.S.S.) : *„Despre polimerizarea catalitică pe catalizatori oxidici“*, K. Vesely (R. S. Cehoslovacă) : *„Despre mecanismul polimerizării ionice“*.

În ultimul timp se fac numeroase cercetări în studiul structurii polimerilor. Printre metodele de studiere a structurii polimerilor menționăm : metoda roentgenografică, metoda de difracție a electronilor, metoda de studiere a semnalelor rezonanței magnetice nucleare, studiul bandelor de absorbție în infraroșu, metodele termomecanice, metoda măsurării vitezei de hidroliză în cazul poliesterilor, metode aplicînd măsurarea presiunii osmotice și a dispersiei de lumină, polarizarea dielectrică etc. Se constată, totuși, o rămînere în urmă în acest domeniu față de ritmul accelerat în care se desfășoară sinteza de noi polimeri. Pe viitor vor trebui găsite noi metode de analiză structurală, mai simple și mai precise, care să permită cunoașterea rapidă și multilaterală a oricărui polimer nou sintetizat, astfel încît să fie asigurată utilizarea lui practică în cele mai bune condiții.



CONTRIBUȚII SOVIETICE LA STUDIUL MECANISMULUI REACȚIILOR CATALITICE ALE UNOR HIDROCARBURI

Prof. I. V. Nicolescu

Transformările catalitice ale substanțelor organice — și îndeosebi ale hidrocarburilor din diverse clase — sînt în ultimul timp intens studiate, atît din punct de vedere al mecanismului proceselor, cît și din acela al aplicațiilor industriale.

Importanța economică deosebită a petrochimiei și a tehnicii de chimizare a hidrocarburilor prin reacții heterogeno-catalitice a impus efectuarea unor laborioase cercetări care au avut drept rezultat dezvoltarea bazei teoretice a celor mai multe procese catalitice : dehidrogenarea, hidrogenarea, izomerizarea, reformarea, polimerizarea, alchilarea etc. Prin multiplele date experimentale obținute, studierea reacțiilor catalitice ale hidrocarburilor a contribuit la generalizarea teoretică a diverselor aspecte ale catalizei heterogene.

Cu toate succesele obținute pînă în prezent, nu există încă o explicație perfect satisfăcătoare a mecanismului multor reacții care se desfășoară în prezența catalizatorilor solizi. Există trei teorii moderne ale catalizei heterogene : teoria combinațiilor chimice de suprafață (complexe activate), teoria multipleților și teoria electronică. Chimiștii sovietici acordă o deosebită atenție acestui domeniu, continuînd cercetările în sprijinul teoriei multipleților, emisă de A. A. Balandin și școala sa ; prin ample studii teoretice și experimentale, efectuate îndeosebi de S. Z. Roghinski, F. F. Volkenstein și I. A. Miasnikov din Moscova, A. N. Terenin și colaboratorii săi la Leningrad, V. S. Liascenko și școala sa la Kiev, se dezvoltă teoria electronică a catalizei.

Sînt interesante punctele de vedere ale unor conducători de școli sovietice asupra dezvoltării viitoare a cercetărilor îndreptate spre elaborarea unei teorii generale a catalizei heterogene.

F. F. Volkenstein [1] consideră că teoria electronică conduce la noțiuni și concepții caracteristice proprii, fără să înlocuiască totuși concepțiile și noțiunile existente în teoriile actuale privitoare la cataliză ci, dimpotrivă, înglobîndu-le adeseori ; în același timp, această teorie încearcă să descopere conținutul lor fizic.

Între teoria electronică a catalizei și celelalte teorii nu există nici un fel de alternativă, fiecare dintre ele tratînd altă latură a problemei ; teoria electronică se preocupă de mecanismul microscopic elementar al fenomenului catalitic.

În referatul prezentat la Congresul internațional de cataliză, ținut la Paris în iulie 1960, A. A. Balandin [2] a expus opinia că teoriile moderne ale catalizei heterogene se suplimentează reciproc și pot constitui baza dezvoltării viitoarei teorii unitare a catalizei. Cataliza este un fenomen chimic și, ca atare, depinde de natura atomilor și a legăturilor chimice. Legăturile sînt caracterizate prin lungime și energie, condiții care, la rîndul lor, depind de factori electronici. Între lungimile legăturilor și energiile de legătură, determinate prin curbele de potențial, pe de o parte, și proprietățile electronice și aspectele chimice ale catalizei, pe de altă parte, există o corelație. Principiile teoriei multipleților — corespondența structurală și energetică, bazată pe lungimea și energia de legătură — pot constitui indicii concrete asupra selectivității catalizatorilor.

Oricare ar fi noua tendință a teoriei catalizei, factorii spațiali și energetici vor trebui luați întotdeauna în considerare, deoarece atît forțele coulombiene, cît și cele mecano-cinetice, depind de distanță, adică de pozițiile în spațiu. Considerarea structurii geometrice a moleculelor reactante și a catalizatorilor este o etapă necesară în dezvoltarea viitoare a teoriei electronice a catalizei. Pe de altă parte, teoria electronică poate indica modificarea pe care o vor suferi curbele de potențial sub influența diferiților factori. Teoria vitezelor absolute de reacție aduce în această direcție unele lămuriri. Teoria electronică poate contribui la extinderea teoriei multipleților, explicînd acțiunea promotoare, reacțiile cu electroni donori și acceptori etc. Acest punct de vedere, care urmărește să unifice diversele concepții cu privire la mecanismul catalizei heterogene, creînd o teorie unitară electrono-chimică, este susținut prin cercetările laborioase, mai ales în domeniul reacțiilor catalitice ale hidrocarburilor, efectuate de școala acad. Balandin.

Acad. A. A. Balandin și colaboratorii săi au elaborat, în lumina teoriei multipleților [3], studiul cineticii și mecanismul procesului de hidrogenare.

Se consideră că pe suprafaţa catalizatorului există două feluri de centri activi K şi K', cu care hidrogenul, substanţa B supusă hidrogenării şi produsul de reacţie C se găsesc în echilibru de adsorbţie. Activarea hidrogenului are loc prin scindarea moleculelor acestuia în atomi, survenită pe perechi de atomi ai metalului ($K=2A$). Reacţia se desfăşoară după următoarea schemă, în care I şi II reprezintă stadiile de adsorbţie, iar III reprezintă stadiul reacţiei chimice catalitice care are loc prin intermediul formei semihidrogenate X:

$$\text{I. } B+K' \overset{b'}{=} B\cdot K' \; ; \; H_2+K' \overset{h'}{=} H_2K \; ; \; C+K' \overset{c'}{=} C.K' \; ;$$

$$\text{II. } B+K \overset{b}{=} B\cdot K \; ; \; H_2+K \overset{h}{=} H_2K \; ; \; H_2K \overset{z}{=} 2(H\cdot A) \; ; \; C+K \overset{c}{=} C\cdot K \; ;$$

$$\text{III. } BK'+H\cdot A \underset{i}{\overset{q}{=}} \mathcal{X}K'A \; ; \; \mathcal{X}KA+H\cdot A \underset{i}{\overset{q}{=}} CK+K \; ;$$

b' şi h' ş.a.m.d. sînt constantele echilibrului de adsorbţie; q, i ş.a.m.d. — constantele vitezei de reacţie. Din schemă se poate deduce viteza de hidrogenare:

$$V_h = K_h \frac{b'(B)}{1+b'(B)+c'(C)+h'(H_2)} \cdot \frac{h(H_2)}{1+b(B)+c(C)+h(H_2)} \qquad (1)$$

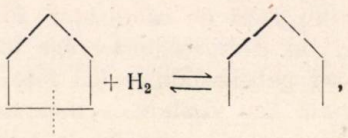
în care K_h este o constantă. Trebuie subliniat că în practică ecuaţia (1) se simplifică în măsură considerabilă, astfel că numeroase cazuri de hidrogenare pot fi reprezentate cu ajutorul ecuaţiei (2), dedusă din ecuaţia (1) şi anume:

$$V_h = K_h \frac{b'}{b} \cdot \frac{h[H_2]}{b'+h'[H_2]} \qquad (2)$$

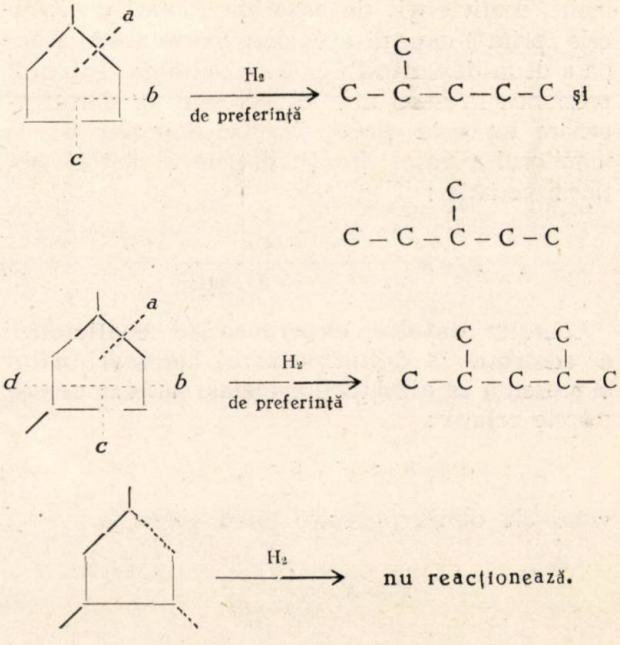
Cinetica proceselor de hidrogenare a fost profund studiată şi de către S. E. Elovici şi G. M. Jabrova [4]; rezultatele obţinute confirmă deducţiile lui A. A. Balandin.

Spre deosebire de hidrogenare, adiţia hidrogenului în procesul de hidrogenoliză are loc la o legătură simplă şi nu la una multiplă, fiind de aceea însoţită de ruperea legăturii respective. Mai simplă din punct de vedere teoretic este în acest sens hidrogenoliza catenelor aciclice ale combinaţiilor organice. Pe baza unui vast material existent, A. A. Balandin şi N. I. Şuikin [5] au studiat, pe catalizatori de nichel, viteza relativă de hidrogenoliză a diverselor legături.

În ceea ce priveşte hidrogenoliza legăturilor C—C din cicluri, este deosebit de interesantă reacţia de deschidere a ciclurilor cu cinci atomi de carbon:



care a fost descoperită de N. D. Zelinski, B. A. Kazanski şi A. F. Plate şi studiată apoi amănunţit pe cale experimentală de B. A. Kazanski şi colaboratorii săi. În urma acestor studii, B. A. Kazanski, A. L. Liberman şi A. F. Plate au ajuns la reprezentarea geometrică a procesului. Conform acesteia, toţi cei cinci atomi de carbon se adsorb în spaţiile internodale ale feţei octaedrice a reţelei cristaline a platinei, element ai cărui atomi sînt aşezaţi în triunghi. De aceea, patru legături C—C rămîn nedeformate, iar cea de a cincea legătură este supusă alungirii, ceea ce uşurează ruperea ei în prezenţa hidrogenului. B. A. Kazanski şi colaboratorii săi au arătat că viteza şi locul deschiderii ciclului cu cinci atomi, în seria omologilor ciclopentanului, sînt determinate de numărul şi poziţia catenelor laterale; astfel, odată cu creşterea numărului de substituienţi, viteza de reacţie scade, legăturile cel mai puţin atacate fiind cele dintre atomii de carbon, de care sînt legate catenele laterale:



Deosebit de amănunţit a fost studiată cinetica proceselor heterogene ale dehidrogenării ciclurilor cu şase atomi de carbon, cînd acestea se transformă în nuclee aromatice. S-a constatat astfel că există două tipuri de dehidro-

genare a ciclurilor: plan (la sextet) și înclinat (la dublet), tipuri care se deosebesc prin orientarea moleculei față de catalizator. Primul din aceste tipuri de dehidrogenare are loc la metalele care au rețele cubice (cu fețe centrate) sau hexagonale (cu distanțele interatomice de 1,24—1,36 Å); reacția are loc la temperatura de ~ 300°C și nu dă naștere unor forme intermediare, ca ciclohexena și ciclohexadiena sau derivați ai acestora. Catalizatorii tipici sînt platina sau nichelul. Cel de al doilea tip de mecanism al procesului de dehidrogenare poate fi întîlnit mai frecvent la catalizatorii oxizi, de pildă la oxidul de crom.

Dehidrogenarea hidrocarburilor ciclice în prezența unor catalizatori metalici și oxizi are o mare importanță practică în industria petrolieră și petrochimică.

O ecuație similară ecuației reacției de hidrogenare (1) a fost dedusă pentru viteza de dehidrogenare:

$$V_d = K_d \frac{c'(C)}{1 + b'(B) + c'(C) + h'(H_2)} \cdot \frac{1}{1 + b(B) + c(C) + h(H_2)} \quad (3)$$

Notațiile au aceleași semnificații ca în (1). Fracția a doua din membrul drept al ecuației exprimă existența unui centru activ liber, alături de centrul activ ocupat de molecula supusă dehidrogenării. Datorită temperaturii înalte, coeficienții de adsorbție (notați cu indicele „prim") capătă o valoare foarte mică, fracția a doua devenind egală cu unitatea. Întrucît presiunea la care are loc procesul de dehidrogenare nu este prea scăzută, unitatea de la numitorul primei fracții dispare și astfel obținem ecuația:

$$V_d = K_d \frac{c'(C)}{c'(C) + b'(B) + h(H)} \quad (4)$$

Conform datelor experimentale, coeficienții de adsorbție la dehidrogenarea hidrocarburilor în prezența catalizatorilor-metale satisfac următoarele relații:

$$b' \approx c' \; ; \; h' \approx 0, \quad (5)$$

viteza de dehidrogenare luînd expresia:

$$V_d = K_d \frac{(C)}{(C) + (B)}, \quad (6)$$

stabilită pentru prima oară de A. A. Balandin și N. I. Șuikin. La dehidrogenare în prezența unor catalizatori-oxizi, relația (6) nu mai este satisfăcută, fiind valabilă ecuația mai generală (4). În acest caz, coeficientul de adsorbție al combinației dehidrogenate este mai mare decît al celei hidrogenate. Coeficienții de adsorbție a satisfac relația:

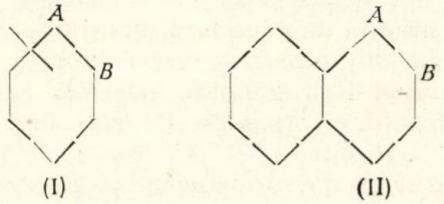
$$a = a_0 e^{\frac{\lambda}{RT}}, \quad (7)$$

în care λ reprezintă căldura de adsorbție.

Examinînd materialul experimental existent în acest domeniu, A. A. Balandin a ajuns recent la noțiunea de dehidrogenare pe suprafețe cvasiomogene, în care energia liberă de adsorbție a substanțelor se compune aditiv dintr-o parte care depinde numai de natura chimică a moleculei adsorbite și a catalizatorilor și dintr-o parte care depinde de gradul de nesaturare a centrului activ dat. Această ultimă parte depinde numai de natura catalizatorului. S-a constatat că gradul de activitate față de adsorbție și gradul de activitate față de cataliză variază în sens invers, existînd o distribuție exponențială a centrilor activi, în ceea ce privește atît activitatea de adsorbție, cît și cea catalitică.

Relațiile recent stabilite permit explicarea unui fenomen în trecut inexplicabil; la dehidrogenare, variația vitezei de reacție era exprimată prin ecuația (4), caracteristică pentru suprafețe omogene, pe cînd experiența arată cu certitudine că între constanta de reacție și energia de activare din ecuația lui Arrhenius există o relație logaritmică care demonstrează caracterul neomogen al suprafeței.

Mecanismul sextet de dehidrogenare a ciclurilor de șase, cuprins în teoria multipleților, este confirmat de unele descoperiri recente. A. M. Rubinstein, N. I. Șuikin și colaboratorii [6] au stabilit astfel că, cu cît Pt este mai dispersată pe suport (cărbune), sinteza de dehidrogenare a ciclohexanului concordă cu intensitatea reflecțiilor de raze X de pe fețele (111) și nu de pe altele. Cu ajutorul difracției electronice și cu microscopul electronic, Sachtler și colaboratorii săi au constatat că în hidrogenare (și, prin urmare, și în dehidrogenare), pe catalizatori Ni fețele (111) [posibil și (100)] sînt active, iar fețele (110) sînt inactive. A. A. Balandin și M. Isaguleanț [7] au cercetat recent dehidrogenarea ciclohexanului (I) și a decalinei (II) pe $Ni\text{-}Al_2O_3$ și pe $Cr_2O_3\text{-}Al_2O_3$:



(I) (II)

Ei au observat că în prezența Ni se dehidrogenează de două ori mai multe molecule (I) decît (II); considerînd că moleculele se orientează plan pe suprafață, aceeași arie poate fi

ocupată de mai multe molecule (I) decît molecule (II). Dimpotrivă, în prezenţa Cr_2O_3, tipurile de molecule (I) şi (II) sînt dehidrogenate aproape cu aceeaşi viteză, în acest caz moleculele fiind aşezate pe catalizator lateral, pe muchia *AB*, a cărei dehidrogenare este treapta cea mai lentă a reacţiei şi cea care determină viteza în general. Au fost stabilite energiile de activare a dehidrogenării moleculelor de tipurile (I) şi (II) pentru fiecare catalizator. Ele au valorile de 12,500 kcal/mol pentru Ni şi 26,000 kcal/mol pentru Cr_2O_3. Aceste rezultate arată că există aceeaşi orientare a moleculelor (I) şi (II) pe acelaşi tip de catalizator. Pentru fiecare tip de catalizator orientarea moleculelor reactante este diferită.

O interesantă confirmare a acestui mecanism a fost găsită de I. V. Nicolescu şi A. Popescu în cursul cercetărilor efectuate asupra corelaţiei dintre proprietăţile electrice şi capacitatea catalitică a catalizatorilor de $Pt\text{-}Al_2O_3$; $Ni\text{-}Al_2O_3\text{-}Pt$; $MoO_2\text{-}Al_2O_3$, utilizaţi în procesul de aromatizare a hidrocarburilor. Calculînd, din datele experimentale, energia de activare a conductibilităţii electrice, au stabilit :

ΔE (conductibilitate) catalizator Pt — (η) Al_2O_3 12,5 kcal/mol ;

ΔE (conductibilitate) catalizator $Ni—Al_2O_3$ — Pt 11,7 kcal/mol ;

ΔE (conductibilitate) catalizator $MoO_2—Al_2O_3$ 21,6 kcal/mol.

Valorile energiei de activare a conductibilităţii electrice a catalizatorilor-metale reduse (Ni şi Pt) sînt practic identice şi foarte apropiate de valorile găsite de A. A. Balandin pentru energia de activare a reacţiei de dehidrogenare pe aceiaşi catalizatori. Valoarea energiei de activare a conductibilităţii electrice a catalizatorului-oxid MoO_2 este mai mare decît a catalizatorilor metalici. Aceasta confirmă orientarea diferită a moleculelor de reactanţi faţă de catalizatorii oxizi şi metale reduse, mecanismele fiind diferite.

Între teoria electronică şi teoria multipleţilor există posibilitatea unei interdependenţe pentru cazul aromatizării catalitice a hidrocarburilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Volkenstein F. F., Uspehii Himii, nr. 11, 1958.
2. Balandin A. A., Congres Intern. Cataliză, Paris, Secţiunea I, ref. 54, 1960.
3. Balandin A. A., Jurn. Obş. Himii, *15*, 608, 619, 770, 781, 1945 ; *16*, 557, 1946.
4. Elovici S. E. şi Jabroya G. M., Izv. AN SSSR, 1948.
5. Balandin A. A. şi Şuikin N. I., Probleme de cinetică şi capacitate de reacţie, AN. SSSR, 1955.
6. Rubinstein A. M., Şuikin N. I., Minacev K. M., D.A.N. *67*, 287, 1948.
7. Balandin A. A. şi Isaguleanţ M., D.A.N. *64*, 207, 1949.

ACTIVITATEA DE PROIECTARE CONFORM SARCINILOR TRASATE DE CEL DE-AL III-LEA CONGRES AL P. M. R.

Candidat în ştiinţe tehnice E. Bodnar
Director al Institutului Iprochim

Directivele Congresului al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn cu privire la planul de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi la schiţa planului economic de perspectivă pe 15 ani prevăd pentru industria chimică un ritm susţinut de dezvoltare şi îi asigură un loc de prim ordin.

Astfel, producţia globală a industriei chimice, cauciucului, celulozei şi hîrtiei, va creşte de 3,3 ori în anul 1965 faţă de 1959 şi de 13—14 ori în 1975 faţă de 1959.

În cadrul planului economic de 6 ani, fabricile de îngrăşăminte chimice vor trebui să livreze agriculturii în anul 1965 circa 500 000 t de substanţă activă, dîndu-se o atenţie deosebită îngrăşămintelor cu azot şi dezvoltînd pe scară largă producţia îngrăşămintelor concentrate (uree).

Producţia de antidăunători va spori în cantităţi şi sortimente, realizîndu-se în anul 1965 cel puţin 26 000 t de antidăunători, din care 10 000 t insecticide, 15 000 t fungicide şi 1 000 t ierbicide.

Nivelul producţiei de mase plastice şi răşini sintetice va ajunge în anul 1965 la peste 95 000 t, lărgindu-se sortimentul şi dezvoltîndu-se cu precădere fabricarea clorurii de polivinil, polietilenei, precum şi a unor răşini sintetice.

Producţia de fire şi fibre sintetice va atinge în anul 1965 circa 13 000 t.

Pe baza resurselor naturale existente în ţară, se va dezvolta petrochimia, în scopul realizării unui larg sortiment de chimicale necesare industriei şi agriculturii.

Sînt în curs de construcţie şi se vor pune în funcţiune uzina de cauciuc sintetic, cu o capacitate anuală de circa 50 000 t, şi fabrica de anvelope pentru automobile şi tractoare, care va produce în anul 1965 1,1 mil. bucăţi de anvelope.

În cadrul planului de 6 ani, industriei chimice i se vor aloca fonduri de investiţii de circa 20 miliarde lei.

Pînă în anul 1965, se vor construi în acest sector o serie de complexe chimice, cum sînt Combinatul chimic Craiova, care va produce îngrăşăminte azotoase şi alte produse valoroase ; Combinatul chimic de la Tîrgu-Mureş, care va produce amoniac şi uree ; vor intra în funcţiune capacităţi importante de îngrăşăminte fosfatice în regiunea Suceava şi la uzina de la Năvodari ; se va dubla capacitatea fabricii de relon şi a fabricii de rolan de la Săvineşti ; se va începe construcţia unei noi fabrici de cauciuc sintetic, etc.

Investiţiile alocate industriei chimice vor trebui să fie realizate cu maximă eficienţă economică. Directivele celui de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn trasează în această direcţie ca o sarcină de căpetenie a organizaţiilor de proiectare şi de execuţie *„gospodărirea cît mai judicioasă a fondurilor de investiţii, folosirea suprafeţelor construite şi a capacităţilor existente, fundamentarea temeinică şi justificarea economică a fiecărei investiţii, reducerea continuă a costurilor şi scurtarea termenului de punere în funcţiune a construcţiilor“*.

Pentru atingerea unei eficienţe optime a investiţiilor industriale va trebui să se ţină seamă, conform Directivelor, de alegerea amplasamentului şi stabilirea capacităţii optime de producţie a întreprinderilor, de adoptarea unor procese tehnologice şi soluţii constructive moderne, de prevederea unor utilaje cu caracteristici tehnice ridicate, de reducerea construcţiilor în volumul total de investiţii, de montarea utilajelor în aer liber ori de cîte ori este posibil, precum şi de limitarea lucrărilor auxiliare la strictul necesar.

Directivele prevăd ca în realizarea construcţiilor industriale să se obţină o reducere a costului de deviz cu 20—25% faţă de anul 1959, prin îmbunătăţirea proiectării, introducerea în proiecte şi devize a celor mai raţionale soluţii tehnologice şi constructive, înlăturarea detaliilor arhitectonice inutile, extinderea folosirii materialelor înlocuitoare, reducerea consumului de oţel beton cu circa 25% şi a cherestelei cu 40%.

La proiectarea tuturor obiectivelor noi se va acorda o deosebită atenţie mecanizării şi automatizării complexe a producţiei, proceselor tehnologice avansate, specializării şi cooperării în industrie, introducerii în producţie a realizărilor ştiinţei şi tehnicii moderne.

★

În realizarea cu succes a obiectivelor prevăzute pentru industria chimică, institutul de proiectări chimice „IPROCHIM“ are un rol foarte important, deoarece procesul de proiectare cuprinde în esenţă stabilirea necesităţii şi oportunităţii economice a investiţiei pro-

puse, fazele de alegere a amplasamentelor, elaborarea proiectului de ansamblu al investiţiei pînă la ultimele detalii de execuţie, astfel încît orice deficienţă în concepţia proiectării are repercusiuni în eficienţa investiţiei.

În continuare, activitatea proiectanţilor are loc pe tot parcursul execuţiei fizice a lucrării, pînă la darea în folosinţă a investiţiei proiectate, la capacitatea şi parametrii tehnologici şi economici proiectaţi.

Ca faze mai importante în desfăşurarea normală a procesului de proiectare se relevă : proiectul de ansamblu şi planurile de execuţie.

În baza planului de perspectivă aprobat, care ţine seama de necesităţile de dezvoltare ale fiecărei ramuri în cadrul posibilităţilor reale ale economiei naţionale, se întocmesc *studii tehnico-economice* de fundamentare a investiţiilor propuse, din care trebuie să rezulte în mod evident dacă investiţia propusă este oportună şi economică, economicitatea reflectîndu-se prin indici economici.

Implicit, pentru a se atinge indici tehnico-economici optimi, este necesară o selecţionare a proceselor tehnologice cunoscute, o alegere de principiu a liniilor tehnologice cît şi studierea în cadrul aceleiaşi lucrări a diverselor posibilităţi de amplasare teritorială a unităţii industriale, propunîndu-se acel amplasament care corespunde, din punct de vedere tehnico-economic şi social, Directivelor Congresului, care prevăd :

„Obţinerea eficienţei economice maxime prin folosirea condiţiilor economice şi naturale favorabile ale fiecărei regiuni ; folosirea mai completă a resurselor naturale ; apropierea industriei de baza de materii prime şi centrele de consum ; crearea unor baze industriale în oraşele lipsite de industrie sau slab industrializate ; folosirea cît mai judicioasă a forţei de muncă în toate regiunile ţării".

În cadrul studiilor tehnico-economice se urmăreşte obţinerea unei cooperări maxime cu unităţile învecinate, atît sub aspect tehnologic şi energetic, cît şi sub aspectul folosirii tuturor obiectelor de interes general din raionul respectiv.

Pe lîngă unităţile chimice noi, institutul „IPROCHIM" trebuie să rezolve în mod raţional şi să fundamenteze economic reconstrucţia anumitor uzine existente sau crearea, respectiv dezvoltarea, anumitor secţii de fabricaţie în cadrul acestora.

Pe concluziile studiilor tehnico-economice se elaborează *temele de proiectare,* care constituie baza întregului proces de proiectare.

Spre deosebire de trecut, cînd temele de proiectare se elaborau în unele cazuri fără să aibă la baza lor un studiu tehnico-economic de fundamentare, sau erau întocmite superficial şi incomplet din lipsă de date, producînd dificultăţi în procesul de proiectare, în prezent nu se elaborează nici o temă de proiectare fără un studiu tehnico-economic de fundamentare ; în acest sens, tema reprezintă un document de o importanţă deosebită în desfăşurarea lucrărilor de proiectare.

Proiectarea propriu zisă prezintă o simplificare faţă de trecut, în sensul că *s-a legiferat proiectarea în două faze în locul proiectării în trei faze.* Aceasta va avea ca efect scurtarea timpului de proiectare, şi implicit posibilitatea realizării lucrărilor de investiţii într-un timp mai scurt.

Prima fază a proiectării o constituie *proiectul de ansamblu,* care rezolvă în esenţă : definitivarea tehnologiei de fabricaţie, legată de indicii tehnico-economici ai investiţiei ; alegerea terenului de construcţii, ţinînd seamă de sursele optime de aprovizionare cu materii prime şi utilităţi ; stabilirea gabaritelor şi soluţiilor constructive ale principalelor obiecte ; valoarea totală a investiţiilor ; parametrii necesari pentru comandarea utilajelor şi eşalonarea desfăşurării lucrărilor de investiţii pînă la punerea în funcţiune a obiectivelor proiectate. Proiectul de ansamblu trebuie să se fundamenteze pe procese tehnologice omologate.

Pe baza proiectului de ansamblu aprobat se elaborează planurile de execuţie, care permit organizaţiilor de construcţie şi montaj realizarea fizică a lucrărilor.

*

În cadrul procesului de proiectare — indiferent de faza de proiectare — Directivele Congresului al III-lea trebuie să reprezinte idei conducătoare în alegerea soluţiilor.

Adoptarea *tehnologiilor de fabricaţie* după tehnica cea mai modernă este o preocupare permanentă pentru inginerii proiectanţi din „IPROCHIM".

În industria de *acid sulfuric* se va prevedea cu precădere prăjirea în pat fluidizat, ori de cîte ori calitatea materiilor prime va permite aplicarea acestui procedeu ; toate instalaţiile de prăjire vor fi utilate cu agregate de recuperare a căldurii de ardere şi valorificare a ei în energie electrică, astfel încît fabricile de acid sulfuric, consumatoare pînă acum de energie, vor deveni furnizoare de energie ; se vor aplica scheme tehnologice moderne cu un număr redus de utilaje şi cu agregate de mare capacitate, obţinîndu-se astfel reducerea greutăţii specifice de utilaj cu 50%, reducerea investiţiei specifice cu peste 30% şi dublarea productivităţii muncii ; la viitoarele fabrici de acid sulfuric, procentul instalaţiilor

montate în aer liber va creşte de la 20 la 50%. Aplicarea tehnologiei moderne în proiectele de mărire a capacităţii de producţie la U.S.A.S. Năvodari a avut ca efect economic creşterea productivităţii muncii cu circa 120%, scăderea preţului de cost al acidului sulfuric cu circa 50% şi a investiţiei specifice cu circa 34%.

În industria de *îngrăşăminte,* se vor proiecta instalaţii care vor produce sortimente cu mare concentraţie în substanţă activă, ca de exemplu : superfosfat concentrat, uree, îngrăşăminte complexe şi lichide.

În industria *amoniacului,* elementele de tehnică nouă vor fi reprezentate prin : conversia oxidativă catalitică a metanului sub presiune ; spălarea cu moncetanolamină şi carbonat de potasiu ; utilizarea compresoarelor orizontale cu cilindri opuşi, sau a compresoarelor verticale ; coloane de sinteză cu recuperatori de căldură ; turbocirculatoare şi rezervoare sferice pentru depozitarea amoniacului, etc.

Fabricaţia *azotatului de amoniu* va fi simplificată prin reducerea fazelor de fabricaţie, iar a *acidului azotic* va fi îmbunătăţită prin ridicarea randamentului la absorbţie cu ajutorul unei răciri avansate.

Fabricaţia ureei se va realiza în instalaţii cu ciclul închis în cadrul ansamblelor amoniac-uree sau, în cadrul ansamblelor amoniac-uree-azot, cuplată cu fabricarea azotatului de amoniu, aplicîndu-se recirculaţia parţială a amoniacului cu ciclul semi-închis.

Oxigenul necesar fabricării amoniacului cît şi acetilenei se va obţine cu agregate de înaltă productivitate, care vor permite micşorarea consumului specific de energie electrică.

Dezvoltarea industriei *îngrăşămintelor* cu azot, cuplată cu fabricarea azotatului de gazului metan, obţinîndu-se simultan acetilenă şi gaze de sinteză folosite la fabricarea amoniacului.

Din acetilenă se vor fabrica o serie de produse valoroase ca : acid acetic, butanol, acetaţi de vinil, clorură de vinil, acrilonitril, etc.

Prin aplicarea proceselor continue, realizarea fazei de oxidare în instalaţii de mare capacitate la fabricarea *acidului acetic,* a reactoarelor de mare capacitate, ca şi a rectificării continue la fabricarea *acetatului de vinil,* se vor obţine preţuri de cost comparabile cu cele internaţionale.

În producţia de cauciuc sintetic se vor adopta tipurile cele mai moderne de cauciuc, ca : sortimente de cauciuc moale cu emulgator de colofoniu şi sortimente de cauciuc stereospecifice, înlocuitoare de cauciuc natural.

În proiectarea acestor instalaţii se va urmări tehnica cea mai modernă, prin aplicarea de procese continue, automatizarea operaţiilor şi amplasarea secţiilor de fabricaţie a monomerilor complet în aer liber.

Tehnica modernă în fabricile de *polietilenă* va fi reprezentată prin adoptarea procedeelor de joasă şi înaltă presiune, la capacităţi optim economice, în instalaţii complet automatizate şi cu procese continue.

La U.F.S. Săvineşti, pe lîngă producţia actuală de fibră poliamidă — tip relon — se vor pune în funcţiune secţiile de fabricare a fibrelor polinitrilacrilice—tip rolan — urmînd ca dezvoltarea acestora pînă în anul 1965 să se facă ţinînd seama de folosirea intensivă a suprafeţelor construite şi a agregatelor, mărirea numărului de sortimente şi automatizarea completă a proceselor de fabricaţie.

În cadrul producţiei de polimeri se va pune în funcţiune o nouă instalaţie de C.P.V. — tip emulsie — în proces de polimerizare continuu şi o nouă instalaţie C.P.V. — tip suspensie — de mare capacitate, asigurînd astfel materia primă necesară pentru fabricarea ţevilor, a dalelor de pardoseală, a fitingurilor etc. la fabrica de prelucrare a maselor plastice.

Monomerul pentru producţia de C.P.V. — clorura de polivinil — se va realiza într-o instalaţie în care acetilena se va obţine prin cracarea electrică a gazului metan.

Se va crea o industrie de polistiren, pe baza proceselor celor mai moderne, aplicînd procesul de polimerizare în suspensie, în care se produce şi sortimentul de polistiren rezistent la lovitură.

Instalaţia pentru stiren, care reprezintă baza de materie primă pentru polistiren, se va proiecta pe baza procedeului modern adiabatic cu automatizarea proceselor de fabricaţie şi scoaterea aparaturii în aer liber.

Se vor proiecta instalaţii pentru fabricarea de mase plastice poroase din C.P.V. şi polistiren, produse cu largă utilizare în tehnica izolaţiilor. De asemenea, instalaţii noi pentru asigura un sortiment larg pentru cleiuri, răşini fenol-ureo-melamino-formaldehidice, care vor asigura un sortiment larg pentru cleiuri, răşini pentru lacuri, prafuri de presat şi articole stratificate.

În industria chimică, construcţiile au în general un rol pasiv în procesul de producţie, reprezentînd scheletul de susţinere pentru utilajele amplasate în aer liber sau hala de acoperire a celor ce necesită protecţie contra intemperiilor.

În alegerea soluţiilor constructive, proiectanţii vor folosi, pe linia aplicării tehnicii noi, prefabricate din beton armat, elemente precomprimate, materiale noi eficiente, învelitoare din materiale uşoare izolante etc.

Ţinînd seamă de caracterul specific al industriei chimice, în continuă dezvoltare şi transformare, alegerea structurii de rezistenţă (beton armat sau schelet metalic) se va face de la caz la caz, cu mult discernămînt.

În rezolvarea planurilor generale se vor studia posibilităţile de realizare a corpurilor unificate, care reduc mult din suprafaţa terenurilor ocupate şi ieftinesc considerabil drumurile şi reţelele.

Raţionalizarea construcţiilor în industria chimică a condus la reducerea ponderii acestora în structura mijloacelor de bază, reduceri ce au fost urmărite chiar pe parcursul proiectării.

În problema *proiectării de utilaje pentru industria chimică,* institutul „IPROCHIM" are în sarcina sa proiectarea, pînă la faza de proiect tehnic, a aparaturii chimice propriu zise şi a utilajelor speciale, rămînînd ca restul maşinilor şi utilajelor (pompe, compresoare etc.) să fie proiectate la uzinele furnizoare ; de asemenea, se elaborează norme interne de proiecte tip pentru detalii de utilaje şi utilaje chimice de uz curent.

În proiectele ce se elaborează în cadrul institutului se urmăreşte : reducerea greutăţii agregatelor ; înlocuirea materialelor deficitare; introducerea pe scară largă a maselor plastice ; mărirea vitezelor de lucru la utilajele de transport etc.

Introducerea *automatizării* în industria chimică are importante consecinţe tehnico-economice, conducînd la obţinerea unor produse de calitate uniformă şi superioară, la o productivitate ridicată a instalaţiilor, precum si la consumuri reduse de materii prime şi utilităţi , la îmbunătăţirea condiţiilor de muncă şi la posibilitatea scoaterii instalaţiilor în aer liber etc.

Dacă în trecut, din punctul de vedere al automatizării, s-a realizat numai un control local al parametrilor tehnologici, cu interblocări şi semnalizări ce evită anumite accidente în desfăşurarea proceselor de producţie, precum şi automatizarea anumitor agregate, în prezent proiectarea realizează extinderea automatizării la secţii întregi de fabricaţie, cu comandă şi control de la un punct central ; pentru viitor, se pune problema introducerii maşinilor de calcul pentru conducerea automată a întregului proces de fabricaţie.

Realizarea unor proiecte bune de automatizare necesită o colaborare strînsă între proiectanţii tehnologi, mecanici şi automatişti, care trebuie să se preocupe în primul rînd de asigurarea unei mecanizări complete a operaţiilor cu un volum mare de muncă, condiţie de bază pentru introducerea oricărei automatizări ; concomitent, se va urmări folosirea pe scară cît mai largă a analizei chimice automate pentru controlul şi conducerea automată a procesului ; trecerea la utilizarea de sisteme de urmărire automată cu semnalizare şi înregistrare ; introducerea unor posturi centralizatoare pe uzină pentru supravegherea funcţionării instalaţiilor complexe etc.

Pe lîngă aspectele individualizate mai sus, în institutul „IPROCHIM" se dă o importanţă deosebită problemelor cu caracter general.

În vederea aducerii la îndeplinire a sarcinii din Directive, care prevede scurtarea duratei de execuţie a obiectivelor industriale, în sensul ca *„termenul de punere în funcţiune a primelor capacităţi la cele mai mari întreprinderi să nu depăşească de regulă 24 luni de la începerea construcţiei"*, accelerarea ritmului de proiectare se va obţine, pe de o parte, prin reducerea fazelor de proiectare şi prin simplificarea fluxului de proiectare în cadrul institutului, iar pe de altă parte şi prin *folosirea de proiecte tip, detalii tip* şi *proiecte refolosite.*

Aceste măsuri nu vor putea asigura decît în parte ritmul cerut de predarea proiectelor pe şantiere şi, în acest sens, se preconizează introducerea metodei noi în proiectare, care se bazează pe principiul *proiectării pe modele.*

Această metodă constă în următoarele : realizarea unui model de studiu la scara 1/50 pe baza schemei tehnologice în cadrul proiectului de ansamblu ; realizarea de modele la scara 1/20—1/25, care să cuprindă toate detaliile, conductele şi fitingurile în cadrul planurilor de execuţie.

Avantajele acestui nou sistem de proiectare se caracterizează prin : cercetarea în spaţiu a soluţiilor adoptate, care dă posibilitatea amplasării celei mai judicioase a utilajelor ; eliminarea unui număr mare de desene şi a scurtării timpului de proiectare. Prin realizarea modelelor şi a fotografiilor, organizaţiile de construcţii şi montaj vor putea ataca mai raţional executarea lucrărilor, conducînd la ieftinirea acestora ; utilizarea modelelor la execuţie va permite cunoaşterea şi însuşirea ansamblului instalaţiei de către colectivele de ingineri, tehnicieni şi muncitori constructori.

Institutul IPROCHIM îşi propune ca proiectarea pe modele să devină, pînă la sfîrşitul planului de perspectivă, principala metodă în proiectare.

În toate proiectele elaborate de institutul „IPROCHIM", se va avea în vedere ca soluţiile tehnologice şi constructive alese să ţină seamă de necesitatea creării unor astfel de *condiţii de muncă,* care să pună în afară

de orice pericol pe muncitorii şi tehnicienii ce vor deservi instalaţiile.

Introducerea tehnicii noi în proiectarea de investiţii cu mare eficienţă economică este condiţionată nemijlocit de nivelul tehnic al *cadrelor de proiectare,* care vor trebui să fie permanent la curent cu cele mai noi realizări ale tehnicii moderne.

În legătură cu aceasta, pe lîngă materialul documentar, institutul „IPROCHIM" *conlucrează* cu o serie de institute de proiectare din străinătate, o deosebită importanţă în elaborarea proiectelor avînd-o colaborarea cu institutele de proiectare din U.R.S.S. şi ţările de democraţie populară. Ţinînd seamă de sarcinile ce revin proiectării, va trebui ca pe viitor această colaborare să se intensifice, astfel încît cele mai noi realizări ale tehnicii moderne să poată fi aplicate şi la noi în ţară.

Eforturile depuse în proiectare pentru alegerea celor mai juste amplasamente, alegerea celor mai moderne procese tehnologice, scăderea volumului construcţiilor, alegerea utilajelor de mare productivitate şi automatizarea şi mecanizarea proceselor de producţie, au avut drept efect îmbunătăţirea indicilor tehnico-economici în unităţile proiectate şi care vor trebui realizate în perioada anilor 1960—1965.

Sistematizarea fabricii „ARGEŞ" va conduce la mărirea productivităţii muncii de circa 4,2 ori, a coeficientului de eficienţă a investiţiilor cu circa 60% şi la scăderea indicelui de paritate cu circa 70%.

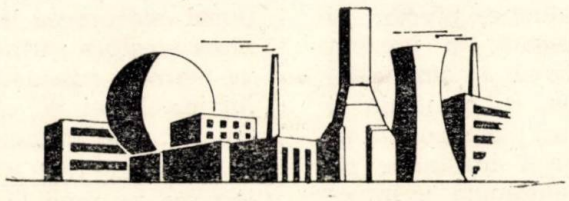
Proiectarea de fabrici de amoniac la capacităţi optim economice a condus la reducerea preţului de cost cu circa 70%, noile preţuri fiind comparabile cu cele internaţionale.

Atingerea capacităţii de producţie a îngrăşămintelor chimice prevăzută în Directivele Congresului al III-lea al Partidului se va face în condiţii economice optime, noile unităţi industriale de azotat de amoniu lucrînd cu o productivitate a muncii de circa 4 ori mai mare, cu un preţ de cost cu 60% mai scăzut şi un indice de paritate comparabil cu piaţa internaţională.

Aplicarea unei tehnologii moderne la fabricarea metanolului a condus la reducerea preţului de cost cu circa 70%.

Noua fabrică de anvelope de la Popeşti-Leordeni va realiza, în comparaţie cu fabrica de la Floreşti, o productivitate a muncii de circa 2,8 ori mai mare şi un cost de confecţionare a anvelopelor cu 25% mai mic.

Lucrătorii în proiectare din institutul „IPROCHIM", împreună cu masele mari de oameni ai muncii din ţara noastră, au primit cu entuziasm şi însufleţire măreţul program de dezvoltare a economiei naţionale ; ei vor lupta cu hotărîre pentru aducerea la îndeplinire a prevederilor cuprinse în Directivele Congresului al III-lea al P.M.R., fiind conştienţi că realizarea acestora va conduce la îmbunătăţirea condiţiilor de viaţă ale celor ce muncesc şi la desăvîrşirea construirii socialismului la noi în ţară.



AUTOMATIZAREA ÎN INDUSTRIA AMONIACULUI

Ing. Gh. Chivu şi ing. Gh. Ianculescu

În lumina Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., producţia de îngrăşăminte chimice în ţara noastră va creşte în următorii 10—15 ani la 1,5—2 milioane de tone anual, din care majoritatea vor fi îngrăşăminte cu azot bazate pe amoniac. Prin realizarea marilor combinate în construcţie şi a celor prevăzute în planul de perspectivă pînă în anul 1975, industria azotului va deveni cea mai importantă ramură a marii industrii chimice.

Congresul al III-lea al P.M.R. a trasat sarcini concrete privitoare la automatizarea proceselor de producţie în industria chimică, sarcini a căror îndeplinire va duce la creşterea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost. Fabricarea amoniacului se pretează la o automatizare complexă, deoarece se caracterizează prin lucru la presiuni înalte (300—1 000 at), prin temperaturi variind între — 200°C (la spălarea cu azot lichid) şi + 1 000°C (la prepararea gazului de sinteză), prin procese tehnologice complicate, pericol de explozii şi fluxuri continui.

În timpul procesului de fabricaţie a amoniacului sintetic trebuie cunoscut în permanenţă tot ce se petrece în interiorul aparatelor de înaltă presiune, al recipientelor de oţel cu pereţi groşi de peste 100 mm şi al tuturor aparatelor prin care circulă fluide în circuite închise. Cunoaşterea este posibilă numai prin intermediul aparatelor de măsură şi control ca : manometre, termometre, debitmetre, indicatoare de nivel, analizoare automate etc.

Aceste aparate sînt indicatoare sau înregistratoare ; ele pot fi prevăzute, fie cu contacte de siguranţă în legătură cu aparate de comandă şi alarmă optică sau acustică, care atrag atenţia operatorului cînd condiţiile normale de lucru — temperaturi, presiuni, debite, nivele, concentraţii — sînt depăşite, fie cu regulatoare automate, care asigură bunul mers al instalaţiei.

În industria amoniacului este necesară introducerea analizoarelor automate, controlul de laborator fiind de lungă durată ; abaterile de la regimul normal trebuie înlăturate la timp pentru ca accidentele grave sau funcţionarea defectuoasă a instalaţiei, care pot duce la avarierea unor utilaje sau pot face ca instalaţia să lucreze cu indici neeconomici, să poată fi evitate.

Abaterile de la regimul normal la unul din utilajele instalaţiei pot provoca deranjamente şi la alte aparate din instalaţie. De exemplu, nerespectarea regimului termic la soba de cracare a metanului (o temperatură mai mică de 620°C în ţevile de cracare), are ca rezultat un randament slab în transformarea metanului în hidrogen şi ca urmare un conţinut prea ridicat de metan în gazul de sinteză, prin circulaţia căruia se măreşte cantitatea de gaze inerte peste limita admisă. Aceasta provoacă o scădere pronunţată a productivităţii coloanei de sinteză, mărind astfel consumurile specifice.

Automatizarea complexă şi completă a unei fabrici de amoniac este o realizare recentă, încă insuficient cunoscută. În acest articol vor fi discutate, în lumina ultimelor realizări pe plan mondial în acest domeniu, posibilităţile de automatizare a proceselor tehnologice pe agregate şi posibilităţile de automatizare complexă în fabricile de amoniac în funcţiune şi în cele în curs de execuţie şi în proiectare în ţara noastră.

Procedeul de fabricare a amoniacului

Fabricarea amoniacului cuprinde următoarele grupe mari de operaţii :

1. Obţinerea gazului brut de sinteză.
2. Comprimarea şi purificarea gazului.
3. Sinteza amoniacului.

1. *Obţinerea gazului brut de sinteză* (fig. 1). În fabricile din ţara noastră gazul de sinteză este obţinut prin conversia catalitică a metanului cu vapori de apă, în două trepte.

La o presiune de circa 2 at metanul intră într-un saturator *1* unde, prin stropire cu apă caldă, se saturează cu vapori de apă. Metanul saturat trece într-un preîncălzitor *2* în care se preîncălzeşte la 400°C, în contracurent cu gazul convertit ; apoi, preîncălzit, pătrunde în instalaţia de desulfurare *4* unde, în prezenţa unui catalizator şi a oxidului de zinc, se desulfurează.

După desulfurare, metanul intră în injectoarele de amestec *5*, în care este amestecat cu abur supraîncălzit ; apoi, în soba de cracare *6* — reactorul cheie al acestei instalaţii — reacţionează cu aburul, trecînd prin ţevi cu catalizator.

Temperatura gazului la ieşirea din ţevile de cracare este de circa 750°C. Se formează un amestec de hidrogen, oxid şi bioxid de carbon. Reacţia fiind endotermă, ţevile se încălzesc din exterior prin ardere de metan.

După treapta I de conversie a metanului, gazul cracat I intră în soba de ardere finală 7. Aici este introdus aer. Oxigenul reacţionează cu o parte de hidrogen, furnizîndu-se astfel azotul necesar reacţiei de sinteză. Reac-

ţia fiind exotermă, temperatura gazului se ridică la circa 900°C. Trecînd printr-o cameră de stropire cu apă *8* şi printr-un cazan recuperator de căldură *9*, care produce abur, gazul cracat II se răceşte la 400°C, apoi intră în convertor *10* unde oxidul de carbon cu vapori de apă este transformat în bioxid de carbon şi hidrogen suplimentar, în prezenţa catalizatorului de oxid de fier şi oxid de crom.

Gazul convertit, cu o temperatură de 450°C, intră în schimbătoarele de căldură *2* şi *3* unde preîncălzeşte metanul şi aburul; apoi, prin stropire cu apă într-un scrubăr numit răcitor final *11*, este răcit de la circa 280°C la circa 25°C şi depozitat într-un gazometru, de unde trece mai departe în instalaţia de compresie.

2. *Comprimarea şi purificarea gazului* (fig. 2). Prin spălarea gazului cu apă sub presiunea de 28 at bioxidul de carbon este îndepărtat. Gazul aspirat din gazometru este comprimat în primele trei trepte ale compresorului *1* la 28 at şi spălat într-un turn de apă *2*, în care apa este trimisă cu ajutorul unei pompe cu turbină Pelton *3*. Gazul trece apoi în treapta a IV-a a compresorului *1*, din care iese la presiunea de 325 at şi intră în coloana de spălare cu leşie cupro-amoniacală *6*, unde oxidul de carbon este absorbit.

Urmele de bioxid de carbon sînt îndepărtate cu sodă în coloana *9* de spălare a bioxidului de carbon.

Soluţia cupro-amoniacală uzată este degazată în instalaţia de regenerare (fig. 3).

3. *Sinteza amoniacului* (fig. 4). Gazul purificat intră în circuitul de sinteză prin filtrul de ulei *5*, unde se amestecă cu gazul recirculat, trece prin schimbătorul de căldură şi coloana de condensaţie *6*, la răcitorul final *7*, răcit prin evaporarea amoniacului lichid.

Amoniacul condensat prin răcire se separă la baza schimbătorului de căldură *6*, de unde este trimis în rezervorul de producţie *8*. Gazul recirculat intră în coloana de sinteză *1*, unde are loc reacţia de sinteză a amoniacului, la presiunea de circa 300 at şi temperatura 550°C.

Coloana de sinteză — utilajul cheie al acestei instalaţii — este prevăzută cu un spaţiu cu catalizator, un schimbător de căldură şi un preîncălzitor electric. De aici gazul reacţionat iese la circa 180°C şi intră în răcitorul de gaz cu apă *2*, unde se răceşte la 30°C; amoniacul condensat se separă în separatorul de amoniac *3*, de unde trece în rezervorul de producţie *8* şi apoi la depozitul de amoniac. Pentru a învinge rezistenţele circuitului de sinteză gazul separat este comprimat în pompa de recirculaţie *4* de unde reintră în circuit în filtrul de ulei *5*.

Descrierea schemelor de automatizare

Automatizarea conversiei metanului şi a oxidului de carbon.

O bună funcţionare a instalaţiei de conversie a metanului şi a oxidului de carbon cere menţinerea constantă a condiţiilor optime de lucru.

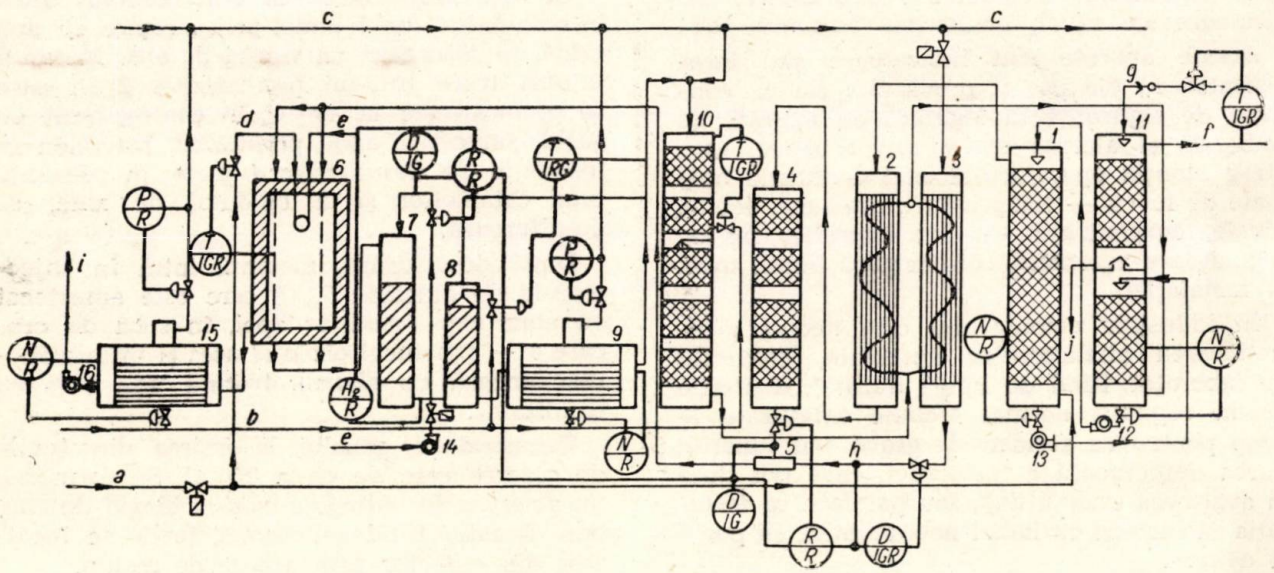


Fig. 1. Schema de reglare a conversiei catalitice a metanului cu vapori de apă în două trepte:
1 — saturator; *2* — preîncălzitor gaz metan; *3* — supraîncălzitor de abur; *4* — desulfuratoare; *5* — amestecător; *6* — cuptor conversie treapta I-a; *7* — cuptor conversie treapta a II-a; *8* — camera de stropire; *9* şi *15* — recuperatoare; *10* — conversor; *11* — răcitor final; *12* şi *13* — pompe centrifuge; *14* — suflantă de aer; *16* — exhaustor.
a — gaz metan; *b* — apă de alimentare; *c* — abur; *d* — gaz metan pentru încălzire; *e* — aer; *f* — gaz convertit spre gazometru; *g* — apă de răcire; *h* — gaz convertit; *i* — gaz de combustie; *j* — la canal.

Metanul, aburul şi aerul constituie materiile prime pentru obţinerea gazului de sinteză în instalaţiile în funcţiune în ţara noastră. Pentru a obţine rezultate optime atît din punct de vedere economic cît şi din punct de vedere al securităţii instalaţiei, acestea vor trebui corect proporţionate.

Sistemul de automatizare a conversiei metanului constă în :

1. Sistemul de reglare a raportului de debite metan-abur cu acţionare asupra debitului de abur.

2. Sistemul de reglare a temperaturii amestecului metan-abur în ţevile sobei de cracare, cu semnal de alarmă la depăşirea temperaturii maxime admise (800°C).

3. Sistemul de reglare a raportului de debit metan-aer în soba de ardere finală (soba de conversie a metanului treapta a II-a) cu corecţie de compoziţie în funcţie de conţinutul în hidrogen.

La depăşirea temperaturii maxime în catalizator (950°C) se prevede semnalizare de alarmă.

Menţinerea raportului constant între metan şi abur la intrarea în soba de conversie a metanului (soba de cracare a metanului treapta I) este realizată cu ajutorul unui regulator de raport metan-abur şi a unui regulator de debit pentru metan.

Reglarea corectă a debitului de abur este verificată cu ajutorul unui analizor cu raze infra-roşii care determină conţinutul de bioxid de carbon din gazul care iese din soba de ardere finală.

Pentru schimbarea producţiei instalaţiei este necesară doar ajustarea debitului de abur, ceea ce va schimba automat în mod corespunzător, prin intermediul regulatoarelor de raport, debitul de metan şi de aer. Schimbările de debit pentru metan şi abur nu se fac direct proporţional, ci conform cerinţelor menţinerii condiţiilor optime de lucru, ţinînd seamă şi de corecţiile de la analizoarele de gaze.

La o funcţionare normală a sobei de cracare, temperatura gazului cracat în catalizator în partea de jos a ţevilor de cracare este de circa 700—750°C.

Temperatura necesară în soba de cracare este menţinută automat cu ajutorul regulatorului de temperatură ; prin varierea cantităţii de gaz de combustie, se menţine temperatura medie în catalizator la valoarea optimă.

În ţevile de cracare temperaturile sînt înregistrate de un înregistrator de temperaturi prevăzut cu contacte speciale, cu semnalizare acustică pentru temperaturile minime şi maxime admise. Arderea metanului care încălzeşte ţevile la cracare este controlată cu un analizor automat care determină conţinutul de oxigen din gazele de ardere.

Controlul treptei a II-a a conversiei metanului în soba de ardere finală se face cu ajutorul analizoarelor automate.

Pentru introducerea azotului necesar, debitul de aer se stabileşte în funcţie de debitul de metan cu ajutorul unui regulator de raport care se comandă în funcţie de raportul constant de 3 volume hidrogen : 1 volum azot. Debitul de aer şi debitul de abur pot fi corectate prin analizarea gazului ce iese din convertorul de oxid de carbon cu ajutorul unui analizor înregistrator continuu de hidrogen.

Soba de ardere finală este prevăzută cu un înregistrator de temperatură şi cu alarmă pentru temperatura maximă şi minimă din stratul de catalizator.

Recuperatoarele de căldură pentru gazul cracat şi pentru gazele de ardere sînt prevăzute cu :

— regulator de nivel ;

— indicator de nivel cu dispozitiv de semnalizare pentru nivelul minim ;

— regulator de presiune a aburului ;

— semnalizator acustic pentru defectarea pompei de alimentare, care pune în funcţiune automat pompa de rezervă.

Conversia oxidului de carbon în bune condiţii cere menţinerea constantă a următoarelor temperaturi :

1. Temperatura gazului la intrarea în convertor.

2. Temperatura gazului după prima treaptă de conversie.

3. Temperatura gazului la intrarea în treapta a doua de conversie.

La intrarea în convertor temperatura gazului este reglată cu ajutorul regulatorului de temperatură care acţionează asupra debitului injectoarelor de condensat din camera de stropire, astfel încît temperatura gazului la intrarea în convertor să fie de circa 400°C. Temperatura gazului după prima treaptă de conversie este reglată cu un regulator de temperatură care comandă regulatorul de raport gaz convertit-abur.

Pentru menţinerea temperaturii constante a gazului la intrarea în treapta a II-a de conversie există un regulator de temperatură care acţionează asupra debitului de condens introdus în convertor pentru răcirea gazului după prima treaptă de conversie. Răcitorul final şi saturatorul de metan au fiecare cîte un regulator de nivel cu semnal de alarmă pentru nivelul maxim. La răcitorul final poate exista un regulator de temperatură a gazului răcit, care acţionează asupra debitului de apă de răcire menţinînd constantă temperatura gazului la ieşirea din răcitor (25—35°C). Instalaţia de conversie a meta-

nului este prevăzută cu regulator automat de presiune pe conducta de abur necesar procesului tehnologic.

În cazul abaterilor periculoase de la regimul tehnologic normal de funcţionare sînt prevăzute, pentru securitatea instalaţiei, următoarele blocări şi semnalizări :

— dacă debitul de metan, de abur sau de aer scade sub limita minimă dintr-o cauză oarecare : întrerupere de curent, cădere de presiune pe conducta de metan sau pe conducta de abur, alimentarea acestora se întrerupe automat ;

— indicatoarele de presiune semnalizează optic şi acustic presiunea minimă şi maximă admisă pe conductele de metan, abur şi aer ;

— instalaţii de semnalizare pentru oprirea accidentală a motorului, cu ampermetru şi semnalizare pentru oprirea pompelor de recirculaţie şi a suflantelor de aer.

Procesul de fabricaţie este controlat cu ajutorul analizoarelor-automate pentru determinarea : CO_2, CH_4, O_2, CO şi H_2.

Instalaţia de conversie a metanului este prevăzută cu un tablou de comandă pentru aparatele de măsură, control, semnalizare, blocaj şi reglare pe care comenzile sînt montate conform succesiunii aparatelor instalaţiei, preferabil după o schemă tehnologică a acesteia, conductele fiind colorate diferit pe o schemă mnemonică.

Compresia gazului de sinteză

Pentru purificare, gazul este comprimat în primele trei trepte ale compresorului la 28 at pentru eliminarea bioxidului de carbon, se spală cu apă şi apoi se comprimă în treptele următoare pînă la 325 at. Compresoarele sînt prevăzute cu manometre, termometre, utilaj pentru reglarea, controlul şi protecţia automată.

După treapta a III-a şi după ultima treaptă de compresie, presiunea este reglată trecîndu-se gazul prin by-pass de la treapta a III-a la treapta I şi de la ultima treaptă la treapta a IV-a sau deschizîndu-se supapele de aspiraţie ale treptelor I şi IV. Reglarea presiunii prin deschiderea supapelor de aspiraţie este mai indicată din punct de vedere economic. La instalaţiile de capacitate mare, vanele şi ventilele de închidere, comutare şi reglare sînt prevăzute cu dispozitive electrice de acţionare şi cu dispozitive de comandă de la distanţă.

Separatoarele de ulei ale compresoarelor sînt prevăzute cu dispozitive automate de purjare periodică (regulatoare de nivel cu două poziţii).

Instalaţia de compresie este prevăzută cu blocaje automate pentru prevenirea turtirii gazometrului în situaţia cînd gazul ajunge la nivelul minim al aspiraţiei aerului prin neetanşeităţi, cînd se creează vacuum în conducta de aspiraţie în treapta I a compresoarelor, ceea ce ar provoca explozie în compresor şi defectarea compresoarelor din cauza supraîncălzirii lagărelor în situaţia cînd lipseşte ulei sau scade presiunea. Este prevăzută interzicerea automată a punerii în funcţiune a compresorului cînd presiunea uleiului din sistemul de ungere este sub cea admisibilă. În cazul scăderii sub valoarea minimă admisibilă a presiunii în conducta de aspiraţie a compresorului, direcţia gazului de la refularea treptei I la aspiraţia ei va fi schimbată cu ajutorul unei clapete montate pe by-pass, care se cuplează automat cu un dispozitiv electric de acţionare.

În cazul depăşirii nivelului maxim în separatoarele de apă înainte de intrarea gazului în treapta a IV-a, compresorul este blocat automat.

În faţa fiecărui compresor este amplasat un tablou de comandă pe care sînt montate butoanele de comandă a motoarelor compresorului şi a agregatelor auxiliare, lămpile de semnalizare, butoanele de comandă a dispozitivelor de acţionare a vanelor şi ventilelor. Fiind maşini mari, care cer prezenţa permanentă a personalului de deservire, compresoarele nu sînt prevăzute cu comandă de la distanţă.

La tabloul central de comandă sînt montate debitmetrele înregistratoare, manometrele pentru indicarea presiunii în colectoare şi dispozitivele care semnalează abaterile de la regimul normal ale următorilor parametri :

— presiunea gazului în conducta colectoare de aspiraţie în treapta I ;

— presiunea gazului la intrarea în coloanele de spălare cu apă ;

— volumul gazului în gazometru ;

— suprapresiune la compresor ;

— presiunea minimă a apei de răcire.

Gazometrul de gaz convertit poate fi decuplat de la tabloul central prin închiderea vanei de pe conducta de introducere a gazului în gazometru, ceea ce opreşte compresoarele în caz de avarie.

Spălarea bioxidului de carbon cu apă sub presiune

Instalaţia de purificare constă într-o coloană de spălare cu apă la 28 at şi agregate moto-turbo-pompe.

Nivelul este reglat automat cu un singur regulator de nivel, coloanele fiind echilibrate prin conductele colectoare de gaz şi apă şi prin conducta de egalizare de la baza coloanelor. Regulatorul de nivel acţionează asupra debitului turbinelor Pelton. Coloanele de spă-

lare cu apă sînt prevăzute cu regulatoare automate de proporţie cu trei impulsuri pentru cantitatea de gaz şi apă care intră în coloane. Reglarea este în funcţie de concentraţia de bioxid de carbon din gaz la ieşirea din coloană, indicată de analizoare de bioxid de carbon cu raze infra-roşii.

Randamentul absorbţiei este maxim aproape de atingerea punctului de înecare.

Se prevede reglarea automată a sarcinii fiecărui agregat prin regulatoare de debit.

Reglarea raportului gaz-apă previne fenomenul de înecare a coloanelor, cînd masa de apă antrenată cu viteză mare de către curentul de gaz poate ajunge pînă în compresoare. După coloanele de spălare cu apă urmează separatoarele de picături prevăzute cu dispozitive speciale pentru evacuarea automată a apei acumulate (regulatoare de nivel cu două poziţii).

Rezervoarele de expansie, în care apa trece după ieşirea din turbinele Pelton, sînt prevăzute fiecare cu cîte un regulator de nivel şi la ieşirea bioxidului de carbon, cu un regulator de presiune.

Instalaţia de purificare a gazului prin spălare cu apă sub presiune este prevăzută cu semnalizare pentru :

— scăderea presiunii în conducta apei de răcire şi în lagărele agregatului moto-turbo-pompă ;

— nivelul maxim de apă în separatoarele de picături ;

— nivelul minim şi maxim al apei în coloanele de spălare ;

— ridicarea temperaturii lagărelor moto-turbo-pompelor ;

— scăderea presiunii apei de alimentare a pompelor cu turbină Pelton ;

— oprirea accidentală a motoarelor pompelor cu turbină Pelton şi a pompelor de la turnul de degazare.

Se prevede interzicerea automată a punerii în funcţiune a moto-turbo-pompelor, dacă presiunea apei de răcire a lagărelor este sub cea admisibilă.

Ventilele principale pentru conducerea procesului sînt prevăzute cu dispozitive electrice de acţionare.

Purificarea fină a gazului

Gazul de sinteză este purificat de oxidul de carbon prin spălare cu soluţie cupro-amoniacală, în coloane de înaltă presiune, la 325 at. Coloanele de spălare sînt prevăzute cu cîte un regulator de nivel de înaltă presiune, care menţine constant nivelul în coloană şi care reglează curgerea soluţiei către rezervorul de expansie, reducînd presiunea lichidului de la 325 at la 1 at.

Pentru purjarea automată a soluţiei acumulate, separatoarele de picături, după coloanele de spălare, sînt prevăzute cu regulatoare de nivel cu două poziţii.

Indicatoarele de nivel pentru coloane şi pentru separatoarele de picături pot fi de două tipuri : cu inducţie şi transmisie pneumatică sau cu izotopi radioactivi, cu avertizoare acustice pentru nivelul minim şi maxim.

Purificarea gazului este controlată continuu cu ajutorul unui analizor cu raze infraroşii pentru urme de oxid de carbon (limitele de măsurare : de la 0 la 50 părţi la milion oxid de carbon şi bioxid de carbon), care semnalizează acustic depăşirea limitei de impurităţi admisă. Coloanele de purificare finală de urmele de bioxid de carbon şi separatoarele de picături sînt prevăzute cu aceeaşi apara-

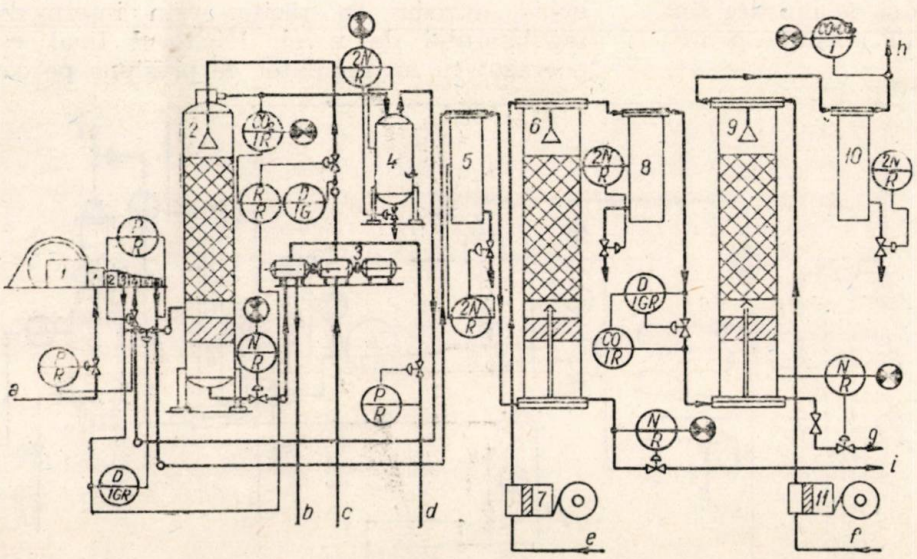


Fig. 2. Purificarea gazului de sinteză :

1 — compresor pentru gaze de sinteză ; *2* — coloana de spălare CO_2 cu apă ; *3* — moto-turbo-pompă ; *4* — separator de picături ; *5* — separator de ulei ; *6* — coloană de spălare CO ; *7* — pompă triplex pentru soluţie cupro-amoniacală ; *8* — separator de picături ; *9* — coloană de spălare CO_2 cu sodă ; *10* — separator de picături ; *11* — pompă triplex de sodă.

a — gaz convertit ; *b* — apă la rezervorul de expansie ; *c* — apă la turnul de degazare ; *d* — gaz de expansie cu CO_2 ; *e* — soluţie cupro-amoniacală regenerată ; *f* — leşie de sodă regenerată ; *g* — leşie de sodă uzată ; *h* — gaz proaspăt de sinteză ; *i* — soluţie cupro-amoniacală uzată.

tură de reglare ca și cele de spălare a oxidului de carbon.

Soluția cupro-amoniacală — saturată cu oxid de carbon — este regenerată prin destindere și încălzire în rezervoarele de expansie, de liniștire și de vacuum, unde este complet degazată și răcită cu apă și amoniac.

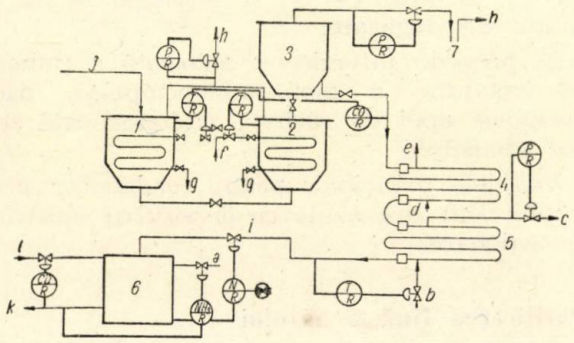


Fig. 3. Regenerarea soluției cupro-amoniacale:
1 – rezervor de expansie; *2* – rezervor de liniștire; *3* – rezervor de vacuum; *4* – răcitor cu apă; *5* – răcitor cu amoniac; *6* – rezervor de soluție cupro-amoniacală; *7* – pompă de vid.
a – apă amoniacală 25%; *b* – amoniac lichid; *c* – amoniac gaz; *d* – apă rece; *e* – apă caldă; *f* – abur; *g* – condens; *h* – gaze regenerate; *i* – soluție cupro-amoniacală regenerată; *j* – soluție cupro-amoniacală uzată; *k* – soluție cupro-amoniacală către pompa de recirculație; *l* – aer.

Regimul termic optim în rezervoarele de expansie și în rezervoarele de liniștire este menținut constant cu ajutorul regulatorului de temperatură care acționează asupra debitului de abur de încălzire, în funcție de gradul de degazare (adică în funcție de conținutul de oxid de carbon al soluției regenerate).

Rezervoarele de expansie și de liniștire sînt prevăzute cu un regulator de presiune pentru gazul degajat.

Răcirea soluției regenerate, în răcitorul cu amoniac, este reglată cu ajutorul unui regulator de temperatură, care acționează asupra presiunii amoniacului evaporat. Ventilul de reglare a presiunii se închide corespunzător micșorării debitului de soluție cupro-amoniacală al pompelor triplex, fiind evitată cristalizarea soluției printr-o răcire mai pronunțată. Soluției regenerate, colectată în rezervorul de alimentare a pompelor, i se adaugă apă amoniacală de 25% și se introduce aer pînă la stabilirea concentrației necesare în cuprul bivalent.

Instalația de regenerare va fi prevăzută cu regulatoare de concentrație a ionilor de cupru mono- și bivalent, amoniac și bioxid de carbon din soluția cupro-amoniacală.

Sinteza amoniacului

Coloana de sinteză este utilajul cheie al circuitului de sinteză.

Automatizarea principală la instalația de sinteză a amoniacului constă în menținerea constantă a regimului termic optim în zona de cataliză a coloanei de sinteză. Variațiile de temperatură micșorează productivitatea coloanelor de sinteză și intervalul de timp între reparații. În spațiul de reacție, temperatura poate fi reglată cu ajutorul regulatoarelor de temperatură acționînd prin:

1. Variația vitezei volumetrice a gazului recirculat prin coloana de sinteză.

2. Variația temperaturii și deci a conținutului de amoniac din gazul recirculat la ieșirea din răcitorul final.

3. Variația debitului de gaz de răcire introdus în zona de cataliză.

Primele două dintre aceste trei sisteme de reglare a regimului termic al coloanei de sinteză sînt mai indicate din punct de vedere economic.

În răcitorul final temperatura gazului recirculat (temperatura de condensare a amoniacului) este reglată prin debitul de amoniac lichid introdus în răcitor prin intermediul regulatorului de nivel. Răcitorul final este prevăzut cu un regulator de presiune pe con-

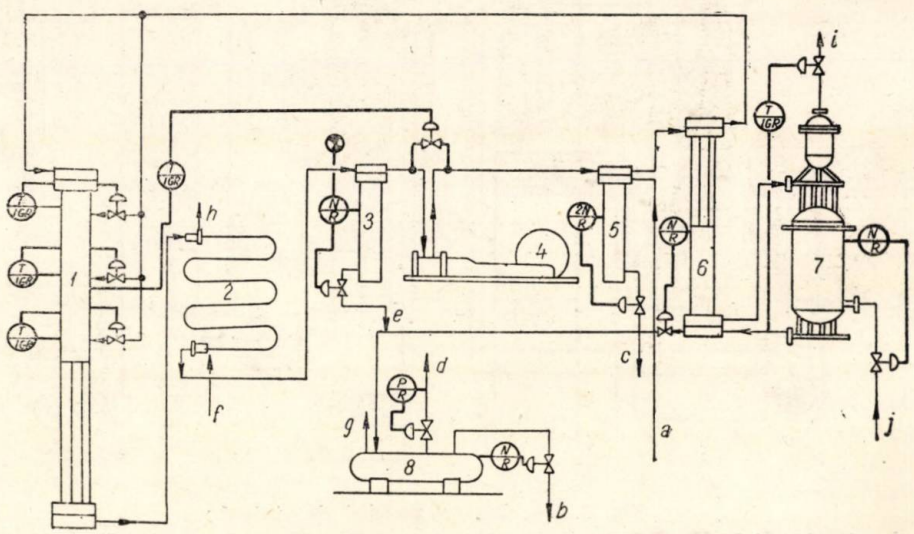


Fig. 4. Schema sintezei amoniacului:
1 – coloana de sinteză; *2* – răcitor cu apă; *3* – separator de amoniac; *4* – pompă de recirculație; *5* – filtru de ulei; *6* – coloană de condensație (regenerator); *7* – răcitor final; *8* – rezervor de expansie (de producție).
a – gaz proaspăt de la purificare; *b* – amoniac lichid spre depozit; *c* – ulei; *d* – gaze dizolvate; *e* – amoniac lichid; *f* – apă de răcire; *g* – gaze de rezervor; *h* – apă caldă; *i* – amoniac gaz; *j* – amoniac lichid de la depozit.

ducta de ieşire a amoniacului evaporat. O scădere de presiune a amoniacului gazos face să crească nivelul amoniacului lichid în răcitor, astfel încît cantitatea de amoniac evaporat creşte, temperatura gazului recirculat scade şi deci scade şi conţinutul de amoniac din gaz la intrarea în coloana de sinteză.

Pentru ca în gazul recirculat să nu se acumuleze o cantitate prea mare de argon şi metan care ar micşora productivitatea coloanei, o parte din gazul recirculat este purjată automat, astfel încît conţinutul de gaz inert să fie menţinut la valoarea optimă economică. Reglarea purjării poate fi comandată de indicaţia analizorului de gaz inert şi de menţinerea unei anumite presiuni în circuitul sintezei.

Separatoarele de amoniac lichid şi coloanele de condensaţie (regenerator) sînt prevăzute cu regulatoare de nivel de înaltă presiune, care menţin nivelul constant şi reglează ieşirea amoniacului lichid separat, destinzîndu-se de la 300 at la circa 25 at şi trecînd în rezervorul de producţie.

Rezervorul de producţie este prevăzut cu un regulator de nivel pentru menţinerea constantă a nivelului prin trimiterea amoniacului lichid la depozit şi cu un regulator de presiune pentru evacuarea gazelor dizolvate ce se degajă prin destindere.

Regulatoarele de nivel de înaltă presiune, care sînt şi indicatoare de nivel, pot fi şi ele de două tipuri : cu inducţie sau cu izotopi radioactivi şi sînt prevăzute cu semnalizarea nivelului maxim şi minim.

Sînt prevăzute analizoare automate la instalaţia de sinteză a amoniacului pentru determinarea conţinutului de : H_2, N_2, NH_3 şi urme de CO_2, O_2 şi CH_4. Gazul proaspăt, gazul recirculat la intrarea în coloana de sinteză, gazul de răcire şi amoniacul produs sînt înregistrate de debitmetre înregistratoare. Acestea nu vor fi montate după maşinile cu piston la care se produce o curgere în impulsuri.

Aparatele de măsură, control, semnalizare şi automatizare sînt grupate pentru fiecare agregat pe tablouri de comandă, prevăzute în partea de sus cu lămpi de semnalizare pentru abaterile de la regimul tehnologic normal.

În ţara noastră, tehnologia fabricării amoniacului în combinatele în construcţie şi în curs de proiectare se va deosebi de schema tehnologică a fabricilor în funcţiune prin conversia metanului — care se face actualmente într-o singură treaptă, şi cu oxigen în loc de aer — prin purificarea gazului de oxidul de carbon — care se face acum prin spălarea gazului cu azot lichid la presiune de circa 28 at şi —190°C. În afară de instalaţia de spălare a gazului cu azot lichid, prevăzută cu automatizare specifică instalaţiilor cu răcire înaintată, automatizarea celorlalte instalaţii este similară cu cea descrisă pentru instalaţiile în funcţiune din ţară.

NOTAŢII UTILIZATE

a – parametrul
T – temperatură
P – presiune
D – debitul
N – nivelul
NH_3 – concentraţie de amoniac
$Cu^{\cdot\cdot}$ – concentraţia ionilor de cupru bivalent
CO_2 – conţinutul de bioxid de carbon
CO – conţinutul de oxid de carbon
b – funcţiunea
I – indicare
G – înregistrare
R – reglare

Regulator de nivel bipoziţional

Regulator de raport (proporţie)

Dispozitiv de semnalizare

Ventil de reglare pneumatic

Ventil electromagnetic de închidere rapidă.

Concluzii

Fabricarea sintetică a amoniacului oferă condiţii optime pentru introducerea automatizării complexe.

Automatizarea fabricării amoniacului, prin conducerea corectă a procesului tehnologic, măreşte productivitatea muncii şi a agregatelor, micşorează consumurile specifice de materii prime şi de utilităţi, măreşte intervalul între reparaţii (1,5—2 ori), creează condiţii optime de protecţie a muncii, măreşte siguranţa în exploatare, reduce personalul de deservire şi, ca rezultat final, reduce simţitor preţul de cost al amoniacului.

Costul instalaţiei de automatizare, prin îmbunătăţirile pe care le aduce în procesul de fabricare a amoniacului, este amortizat în mai puţin de un an.

Pentru aplicarea automatizării complexe se impune mai întîi studierea comportării dinamice a agregatelor şi elaborarea sistemului de automatizare într-o exploatare experimentală ; numai după o funcţionare în bune condiţii timp de cel puţin un an de zile, se poate trece la aplicarea ei industrială în fabricile de amoniac.

Prin automatizarea proceselor de fabricare a amoniacului în instalaţiile existente, în cele

în construcţie şi în cele ce se vor construi în anii viitori în ţara noastră, producţia va fi mărită, iar preţul îngrăşămintelor cu azot va fi simţitor micşorat. Aceasta va constitui un important sprijin pentru agricultura noastră socialistă în drumul ei spre crearea unui belşug de produse alimentare, necesar ridicării nivelului de trai al oamenilor muncii.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Automatizarea industriilor chimice şi cocsochimice, Moscova, 1958 (tradus în Noutăţi în Petrol şi Chimie, seria automatizare, aprilie-mai 1960).
2. Ordînţev B. M., Automatizarea complexă a fabricării amoniacului, Priborostroenie nr. 2, Moscova, 1960.
3. Ordînţev B. M., Automatizarea industriilor chimice. Fabricarea amoniacului, Moscova, 1960.
4. Classen K. şi Eifert C., Automatizarea sintezei amoniacului, Chemie Ingenieur Technik, *30*, nr. 11, p. 689—692, 1958.
5. Reichte I., Tehnica procedeelor chimice la presiuni înalte, Chemie Ingenieur Technik, *28*, caiet 3, p. 203—213, 1956.
6. Dellasus M., Aspecte industriale ale reacţiilor continue la presiuni înalte. Génie Chimique, sept., p. 70—82, 1960.
7. Bresler S., Automatizarea în fabricarea amoniacului, Petroleum Refiner *37*, mai, p. 235—237, 1958.
8. Keresztes M., Combinatul de îngrăşăminte cu azot din regiunea Tisei, Revista chimiştilor maghiari, mai—iunie, p. 225—238, 1960.

SEPARAREA METILCICLOPENTANULUI DIN BENZINĂ PRIN RECTIFICARE

1. ASUPRA ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI AL AMESTECURILOR *n*-HEXAN/METILCICLOPENTAN/BENZEN

Ing. Fr. Gotthard şi ing. I. Minea

Alături de parafine cu şase şi şapte atomi de carbon, de benzen şi ciclohexan, fracţiunea 60—95°C a benzinei conţine şi o cantitate de metilciclopentan aproximativ egală sau mai mare [1, 2] decît cantitatea de ciclohexan, una dintre cele mai importante materii prime în producerea fibrelor sintetice. Ciclohexanul poate fi separat din benzină prin rectificare simplă sau prin alte metode [3, 4], iar metilciclopentanul poate fi transformat în ciclohexan prin izomerizare [5, 6] şi în prezenţa hidrocarburilor din fracţiunea de benzină în care apare [14], obţinîndu-se astfel ciclohexan de concentraţie mai mare decît prin separarea acestuia din benzină. Din această cauză, separarea concentratelor de metilciclopentan din benzină prezintă o importanţă cel puţin tot atît de mare ca separarea ciclohexanului. Concentratele metilciclopentanice se pot obţine din benzina 60—95°C prin rectificare simplă la presiune ordinară. Această operaţie poate restrînge numărul componenţilor fracţiunii metilciclopentanice (< 75°C) fără a pierde din metilciclopentan, practic la *n*-hexan, metilciclopentan şi benzen, a căror separare este determinată prin rectificare ; pe această cale, în afară de condiţiile de lucru şi de proprietăţile echilibrului lichid-vapori ale amestecului ce prezintă deviaţii importante de la idealitate, se poate ajunge la formarea unor azeotropi.

În această privinţă, literatura conţine numeroase date, în parte contradictorii. În tabela 1 sînt redate indicaţiile literaturii privind formarea azeotropilor în amestecurile binare ce conţin *n*-hexan, metilciclopentan şi benzen.

După datele cele mai recente ale literaturii, singurul azeotrop definit prin determinări de echilibru şi izolat prin rectificare discontinuă [13, 16] este amestecul de 12,8% benzen şi 87,2% metilciclopentan.

Amestecurile de *n*-hexan şi metilciclopentan prezintă neidealitatea cea mai redusă [11]. Formarea, după Ewell şi colaboratorii [18] a unui azeotrop cu punct de fierbere minim nu rezultă din determinările de echilibru publicate de Myers [11].

În ceea ce priveşte amestecurile de *n*-hexan şi benzen, azeotropul găsit de Jackson şi

Tabela 1

INDICAŢIILE LITERATURII PRIVIND DATELE AZEOTROPICE ALE AMESTECURILOR *n*-HEXAN/METILCICLOPENTAN/BENZEN

Nr.	Hidrocarburi				Azeotropi		
	A	p.f. °C	*B*	p.f. °C	p.f. °C	% greutate *A*	Indicarea literaturii
1	3-metil-pentan	63,28	benzen	80,1	Neazeotrop		[6]
2	Benzen	80,1	*n*-hexan	68,74		5,2	[6]
3	Benzen	80,1	*n*-hexan	68,74		5	[7,8]
4	Benzen	80,1	*n*-hexan	68,74		3,5	[9]
5	Benzen	80,1	*n*-hexan	68,74	Neazeotrop		[10,11,12]
6	Benzen	80,2	*n*-hexan	68,95	68,87	5	[18]
7	Benzen	80,2	metil-ciclopentan	71,8	71,5	9,4	[15]
8	Benzen	80,1	metil-ciclopentan	71,8		12,8	[13]
9	Benzen	80,2	metil-ciclopentan	71,8	71,4	10	[12,16]
10	Metilciclopentan	71,8	*n*-hexan	68,74	Neazeotrop		[11]
11	Metilciclopentan	71,8	*n*-hexan	68,74	p. f. minim		[12]

Young [7, 8] (1898—1903) ce conţine 5% greutate benzen nu prezintă un punct de fierbere minim şi într-o lucrare de Tongberg şi Johnston [9] (1933) se arată că nu este neapărat azeotrop. După datele lucrării publicate de Griswold Ludwig [16] (1943) amestecul de benzen şi *n*-hexan formează un azeotrop, fapt susţinut de Marshner şi Crooper [6] (1946) pe baza unor determinări pe amestecuri ce conţin toţi cei trei componenţi.

Din datele echilibrului lichid-vapori al amestecului *n*-hexan şi benzen din lucrarea publicată de Myers [10] (1955) rezultă că amestecul nu formează un azeotrop, dar ca şi în amestecul *n*-hexan şi metilciclopentan, volatilitatea relativă a hexanului normal este cu numai cîteva sutimi mai mare decît volatilitatea celuilalt component.

Tabela 2

COMPOZIŢIA A DOUĂ BENZINE DE EXTRACŢIE 60–95°C (% GREUTATE)

Nr.	Hidrocarbura	Benzina de extracţie *A* 1960	Benzina de extracţie *B* 1955 [3]
1	ciclopentan	1,48	1,2
2	*i*-pentan		
3	*n*-pentan	1,12	
4	2,2-dimetil-butan		
5	2,3-dimetil-butan		20,5
6	2-metil-pentan	19,55	
7	3-metil-pentan		
8	*n*-hexan	15,45	22,4
9	metilciclopentan	15,94	12,1
10	benzen	2,00	9,0
11	*i*-heptani	2,22	2,5
12	ciclohexan	13,78	13,7
13	hidrocarburi superioare	28,36	16,8
14	pierderi de rectificare	4	1,8
	Total:	100,00	100,0

Deoarece metilciclopentanul şi hexanul normal sînt hidrocarburile cele mai volatile în cazul cărora s-a observat formarea unor azeotropi cu benzen şi cum benzina 60—95°C conţine totdeauna benzen, fracţiunile înguste separate prin rectificare din benzină ce conţin întreaga cantitate de metilciclopentan vor cuprinde întotdeauna, pe lîngă hexan normal, şi benzen. Separarea unor astfel de fracţiuni prin rectificarea discontinuă dintr-o benzină de extracţie 60—95°C cu compoziţia redată în tabela 2 şi rezultatul analizelor cromatografice (cromatograf gaz-lichid PYE, sensibilitate 0,1%, eroare <0,2%) a fracţiunilor obţinute pe o coloană, avînd eficacitatea echivalentă cu 45 talere teoretice (determinată cu amestecul benzen-tetraclorură de carbon), sînt redate în figura 1.

Din punctul de vedere al obţinerii concentratelor metilciclopentanice pentru izomeri-

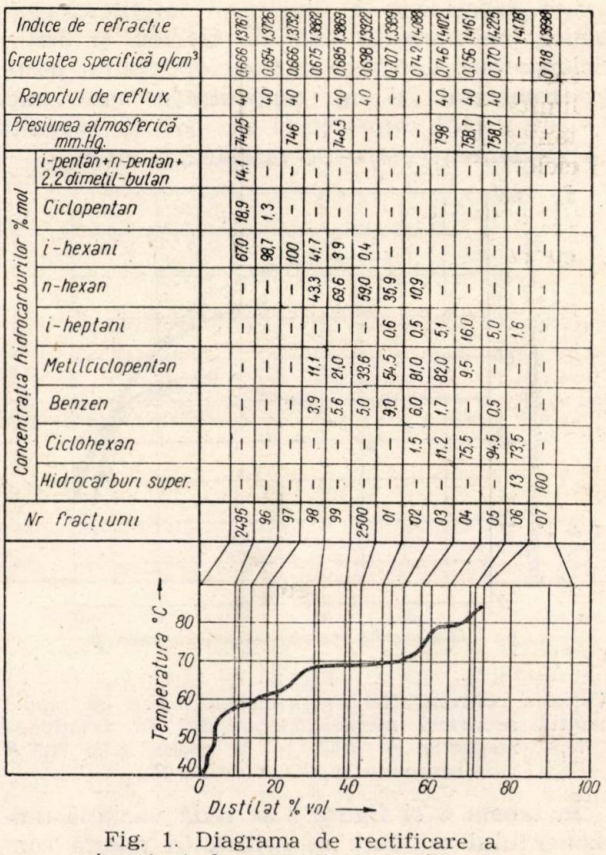


Fig. 1. Diagrama de rectificare a benzinei de extracţie 60—95°C (*A*).

Tabela 3

VARIAŢIA CONCENTRAŢIEI METILCICLOPENTANULUI CU RANDAMENTUL SEPARĂRII METILCICLOPENTANULUI ÎN FRACŢIUNEA PÎNĂ LA 71, RESPECTIV 76°C, DIN BENZINA DE EXTRACŢIE 60—95°C PROBA *A* (1960)

Nr. fracţiunii	Temperatura inferioară de tăiere, °C	Greutatea fracţiunii, % greutate	Concentraţia metilciclopentanului, % greutate	Metilciclopentan în fracţiune, g/100 g	Fracţiune < 76°C		Fracţiune < 71°C	
					Concentraţie, % g	Randament în metilciclopentan, %	Concentraţie, % g	Randament în metilciclopentan, %
2498	60,5	16,33	11,1	1,77	33,3	100	37,5	96
2499	68	5,37	21,0	1,10	45	88,5	56	85,1
2500	68,4	3,29	35,6	1,15	50,5	82,5	66	78,2
2501	69	5,63	54,5	3,04	52,0	75	73	71,0
2502	70	5,46	81,0	4,41	51,6	56	82	52,1
2503	71	4,69	82,0	3,81	37,8	28	84	24,5
2504	75	7,10	9,5	0,66	—	—	—	—

Tabela 4

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI METILCICLOPENTANULUI CU RANDAMENTUL SEPARĂRII METILCICLOPENTANULUI ÎN FRACȚIUNEA PÎNĂ LA 71,5, RESPECTIV 79,5°C, DIN BENZINA DE EXTRACȚIE 69–95°C PROBA *B* (1955) [3]

Nr. fracțiunii	Temperatura inferioară de tăiere, °C	Greutatea fracțiunii, % greutate	Concentrația metilciclopentanului, % greutate	Metilciclopentan în fracțiune, g/100 g	Fracțiune < 79,5°C		Fracțiune < 71,5°C	
					Concentrație, % g	Randament în metilciclopentan, %	Concentrație, % g	Randament în metilciclopentan, %
8	62	3,65	0,52	0,019	100	26,0	95	28
9	65	3,70	3,65	0,136	99,7	28,4	94,6	30
10	66	7,28	3,4	0,25	98,7	30,3	94,1	32,7
11	68	6,76	8,03	0,55	96,5	33,6	92,2	42,5
12	68,5	4,46	17,6	0,79	92	40,5	88	51,0
13	70	6,33	36,6	2,33	85,4	50,4	81	60,0
14	71,5	10,2	73,9	7,5	66,1	56,2	62	73,9
15	76	4,05	20,2	0,8	—	—	—	—

zare, ne interesează în special separarea la limita inferioară a fracțiunii metilciclopentanice (concentrații mici de benzen și metilciclopentan), deoarece metilciclopentanul poate fi izomerizat și în concentrații mai mici (~ 30%) [19], amestecuri ce pot fi separate cu randament mare de metilciclopentan.

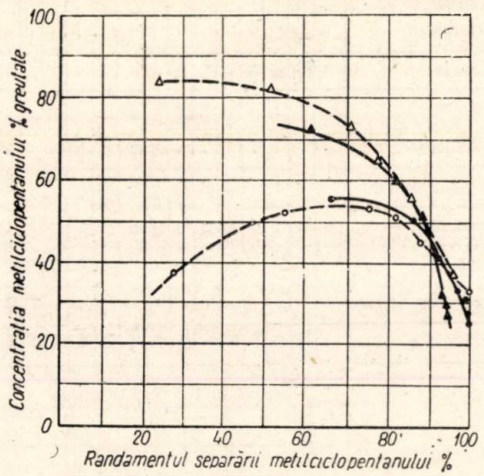


Fig. 2
Variația concentrației metilciclopentanului cu randamentul separării metilciclopentanului în fracțiunea $<71,°$ respectiv + 76°C, △ în proba *A* și 71,5 ● respectiv 79,5°C în proba *B*.

În tabela 3 și figura 2 se redă variația randamentului cu care se separă în aceste condiții metilciclopentanul în fracțiunea pînă la 71 respectiv 76°C, prin îndepărtarea succesivă a fracțiunilor ușoare, cu concentrația fracțiunii formate în acest mod din benzină. În tabela 4 sînt redate aceleași date pentru o altă probă de benzină de extracție 60—95°C (1955) cu compoziția din tabela 2, analizată prin absorbție în acid sulfuric și punct de anilină [3].

Se remarcă prezența benzenului și a metilciclopentanului începînd de la temperatura de 63°C în capul coloanei și o concentrare a acestora în capul coloanei în raport cu concentrația din fierbător, ducînd la o pierdere de metilciclopentan fără o creștere importantă a concentrației fracțiunii $<71°C$, care nu poate fi interpretată numai pe baza datelor privind amestecurile binare.

Aceste rezultate trebuie să fie consecințele variației volatilităților relative cu concentrația componenților în amestecul ternar, pe care le-a calculat aplicînd ecuațiile ternare Margulles [15] pentru coeficienții de activitate γ ai componenților 1 (*n*-hexan), 2(metil-ciclopentan) și 3 (benzen).

$$\log \gamma_1 = x^2_2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})] + x^2_3 [A_{13} + 2x_1 (A_{31} - A_{13})] + x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1 (A_{31} - A_{13}) + 2x_3 (A_{32} - A_{23}) - C(1 - 2x_1)]$$

unde x_1, x_2, x_3 reprezintă fracția molară a componenților în fază lichidă ($\log \gamma_2$ și $\log \gamma_3$ se obțin prin permutarea circulară a indicilor), de unde

$$\alpha_{2/1} = \frac{p_2 \cdot \gamma_2}{p_1 \cdot \gamma_1}, \quad \alpha_{3/1} = \frac{p_3 \cdot \gamma_3}{p_1 \cdot \gamma_1}$$

în care, în locul coeficienților A_{12}, A_{21} etc., s-a introdus logaritmul valorilor limită ale coeficienților de activitate, rezultat din determinările de echilibru lichid-vapori [10, 11, 13].

$$A_{13} = 0,2175, \; A_{31} = 0,1523, \; A_{12} = 0,0128, \; A_{21} = 0,0334$$
$$A_{23} = 0,1461, \; A_{32} = 0,1461.$$

Pentru valoarea constantei ternare s-a considerat $C = \frac{1}{2}(A_{21} - A_{12} + A_{13} - A_{31} + A_{32} - A_{23}) = 0,043$ calculat din constantele binare. Rezultatele calculului pentru concentrațiile $x_1 > 0,88$ sînt redate în tabela 5.

Pentru verificarea experimentală a consecințelor datelor din tabela 5 s-au efectuat separări pe aceeași instalație pe care a fost rectificată benzina de extracție, în condițiile indicate în figurile 3—5 pornind de la amestecuri sintetice de *n*-hexan, metilciclopentan și benzen purificate din produse p.a. prin rectificare și fracțiuni înguste obținute din benzină, alese în așa fel încît rezultatele să permită tragerea unor concluzii asupra componenților de separare (hidrocarburi sau azeotropi).

Tabela 5

COEFICIENȚII DE ACTIVARE ȘI VOLATILITĂȚILE RELATIVE ALE COMPONENȚILOR AMESTECULUI TERNAR *n*-HEXAN/METILCICLOPENTAN/BENZEN, CALCULATE LA TEMPERATURA DE 68,8°C*

x_1	x_2	x_3	γ_1	γ_2	γ_3	$\alpha_{2\,1}$	$\alpha_{3\,1}$
0,95	0,01	0,04	1,0003	1,0759	1,4020	0,978	0,978
0,95	0,02	0,03	1,0003	1,0737	1,4018	0,978	0,980
0,95	0,04	0,01	1,00025	1,0694	1,4016	0,972	0,984
0,92	0,01	0,07	1,00112	1,07465	1,3794		
0,92	0,02	0,06	1,00093	1,0726	1,3581		
0,92	0,04	0,04	1,00063	1,0686	1,3947		
0,88	0,01	0,11	1,003	1,07305	1,354		
0,88	0,02	0,10	1,00255	1,0711	1,359		
0,88	0,04	0,08	1,00195	1,06675	1,370		
0,97	0,01	0,02	1,0001	1,0744	1,4071		
0,97	0,02	0,01	1,0000	1,0742	1,413		
0,98	0,01	0,01	1,0000	1,0768	1,3615		
0,90	—	0,10	1,0023	—	1,3957	—	0,955
0,93	—	0,07	1,000	—	1,3797	—	
0,96	—	0,04	1,0000	—	1,3957	—	
0,99	—	0,01	1,0000	—	1,4139	—	0,980

* Presiunile de vapori au fost calculate din ecuațiile Antoine [2].

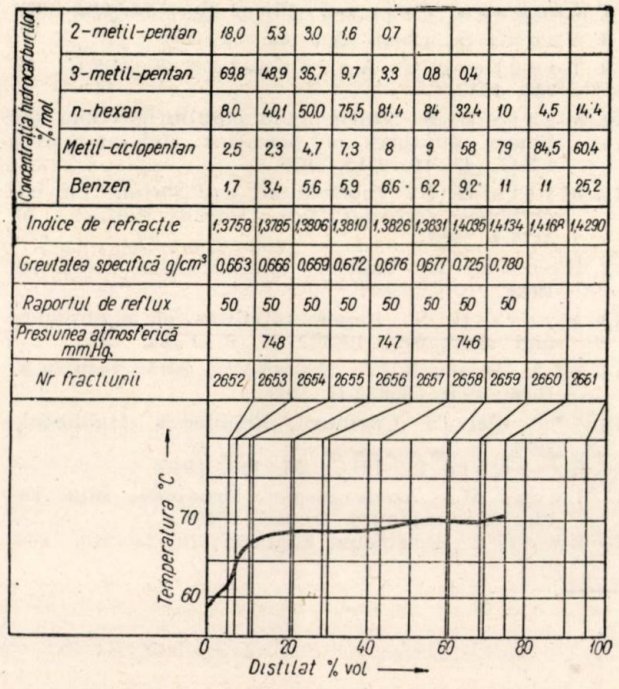


Fig. 3. Diagrama de rectificare a fracțiunii înguste *a*.

Tabela 6

COMPOZIȚIA FRACȚIUNILOR ÎNGUSTE FOLOSITE ÎN RECTIFICĂRILE COMPARATIVE

Nr.		*a*	*b*	*c*	*d*
1	2-metil-pentan	1,1	1,2	0,02	
2	3-metil-pentan	6,3	6,9	0,33	
3	*n*-hexan	40,6	45,6	86,50	
4	metil-ciclopentan	41,1	46,2	8,89	
5	benzen	11,0	—	4,26	
6	ciclohexan	—	0,1	—	

În cazul amestecului *c*, benzenul a fost adăugat în fierbător în timpul rectificării. Se constată că pînă la adăugarea benzenului, nu apare

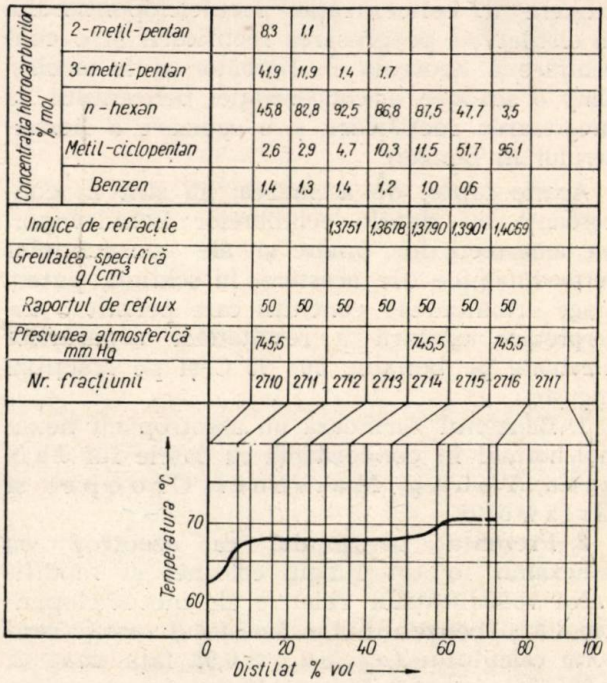


Fig. 4. Diagrama de rectificare a fracțiunii înguste *b*.

metilciclopentan în capul coloanei, iar după adăugarea lui, rectificarea decurge conform diagramei din figura 5.

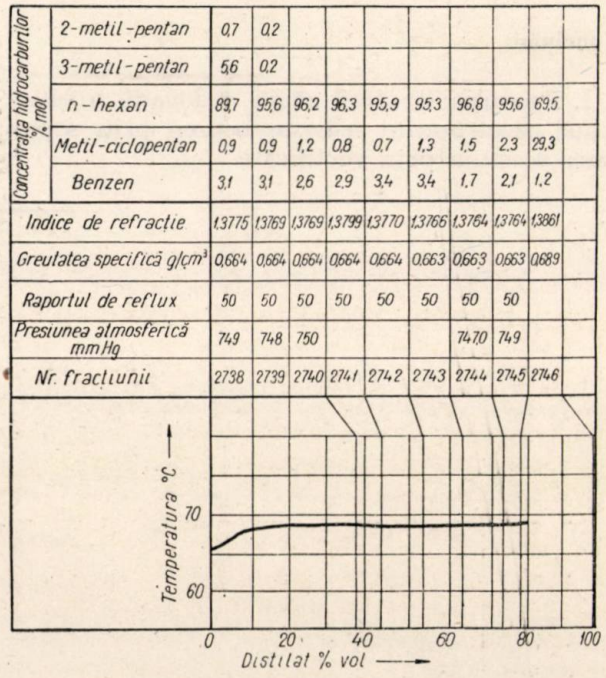


Fig. 5. Diagrama de rectificare a fracțiunii înguste *c*.

Se constată, de asemenea, că în cazul *a* prezenţa benzenului duce la o concentraţie mai mare a metilciclopentanului în fracţiunile uşoare faţă de cazul *b* în aceeaşi zonă de distilare. Se poate observa în toate cazurile o creştere a concentraţiei metilciclopentanului în distilat cu progresarea rectificării şi o concentrare a acestuia în fierbător şi în acelaşi timp o scădere a concentraţiei benzenului cu progresarea rectificării şi o epuizare a fierbătorului în benzen.

Aceste fapte, de asemenea, nu sînt în concordanţă cu datele echilibrelor lichid-vapori ale amestecurilor binare şi ale consecinţelor termodinamice ale acestora. În schimb, putem trage următoarele concluzii care permit o interpretare unitară a rezultatelor separărilor efectuate pe benzine 60—95°C şi pe fracţiuni înguste :

1. Benzenul formează un azeotrop cu hexanul normal în concordanţă cu datele lui Jackson, Young, Marshner, Crooper şi Grizwold.

2. Prezenţa benzenului ca azeotrop cu *n*-hexanul în tot lungul coloanei şi modificarea volatilităţilor relative ale metilciclopentanului şi benzenului în amestecul ternar conform calculului ($\alpha_{2/1} \cong \alpha_{3/1} \cong 0{,}98$ faţă de $\alpha_{2/1} < 0{,}92$ în amestecul binar [11] are, în zona concentraţiilor mari de hexan, drept consecinţă creşterea concentraţiei în metilciclopentan a distilatelor în prezenţa benzenului introdus cu amestecul iniţial.

3. Sistemul ternar *n*-hexan/metilciclopentan/benzen prezintă neidealitate mai pronunţată decît amestecurile binare.

Concluzii

1. Lucrarea de faţă aduce o dovadă a existenţei azeotropului *n*-hexan/benzen prin separarea acestuia prin rectificare.

2. Neidealitatea sistemului ternar *n*-hexan/metilciclopentan/benzen (micşorarea volatilităţii relative a metilciclopentanului faţă de cea a hexanului) în prezenţa benzenului şi existenţa azeotropului binar *n*-hexan/benzen permite o interpretare unitară a rezultatelor separărilor prin rectificare discontinuă în zona concentraţiilor mari de *n*-hexan.

BIBLIOGRAFIE

1. Topciev A. V., Raport la Congresul Internaţional al petrolului, Roma, 1955.
2. Rossini A. V., Mair B. F., Streiff A. F., Hydrocarbons from petroleum, 1953.
3. Gotthard F., Separarea ciclohexanului din benzină prin rectificare, Revista de Chimie, *VIII*, 10, p. 644, 1957.
4. Grizwold L., van Bergl, Pure Hydrocarbons from petroleum, Ind. Eng. Chem. *41*, 1, 65, 1946.
5. Neniţescu C. D., Cantuniari C., Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, Berichte, Dtsch. chem. Ges., *66*, 1097, 1953.
6. Marshner R. F., Crooper W. P., Hydrocarbon azeotropes of benzen, I.E.C., 262, 1946.
7. Jackson, Young S., Chem. Soc., *73*, 992, 1898.
8. Young S., Chem. Soc. *83*, 74, 1903.
9. Tongberg C. A., Johnston F., I.E.C., *25*, 733, 1933.
10. Myers H. S., Vapor-liquid equilibrium-data for binary mixtures of paraffins and aromatics, I.E.C., *47*, 10, 2215, 1955.
11. Myers H. S., Vapor-liquid equilibrium for naphthenes and paraffins, Petrol Refiner, *36*, 3175-8, 1957.
12. Horsley L., Tabelele amestecurilor azeotrope, 1949.
13. Myers H. S., Binary mixtures of naphthenes and aromatics, I.E.C., *48*, 6, 1 104, 1956.
14. * * *, Brevet S.U.A. 2382445-VIII 1945 ; 2409350-X, 1946 ; Brit. 585850-II, 1947.
15. * * *, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 1951.
16. Grizwold L., I.E.C., *35*, 117, 1943.
17. Lecat M., „Azeotropisme", Bruxelles, 1918, Tables azéotropiques, Dunod, 1949.
18. Ewell L., Petroleum Engineer, *15*, 225-319, 1944.

OBȚINEREA ELECTROLITICĂ A HIDROXIDULUI DE COBALT

Lya Blum-Lazăr, candidat în științe chimice, și ing. Ana Cazan

Prepararea oxizilor metalici de puritate avansată pentru utilizarea în industria sticlei și ceramicei, sau ca pigmenți ai lacurilor și vopselelor anticorosive, se poate realiza prin aplicarea metodelor electrochimice. Dintre acestea, cea mai simplă și economică metodă utilizează o soluție de clorură de sodiu drept electrolit și anozi solubili ai metalului respectiv.

Datele prezentate de literatura de specialitate sînt sumare și se referă la obținerea oxizilor de nichel, fier, cupru, cadmiu, zinc [1—5].

Asupra preparării electrolitice a hidroxidului de cobalt, singura indicație o constituie lucrarea lui A. G. Loshkarev și L. F. Etiemez [6], referitoare la repartizarea căderilor de tensiune la electroliza matelor de nichel și nichel-cobalt, în electrolit clorură de sodiu.

Procesele electrochimice care au loc la electrozi, folosind anozi de cobalt pur și electrolit clorură de sodiu, pot fi prezentate astfel :

La catod : $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

In soluție : $2OH^- + 2Na^+ \longrightarrow 2NaOH$

Spațiul catodic devine alcalin.

La anod : $Co - 2e \longrightarrow Co^{2+}$

In soluție : $Co^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow CoCl_2$

Hidroxidul de cobalt se formează în soluție conform reacției :

$$CoCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Co(OH)_2 + 2NaCl.$$

Procesul de formare a hidroxidului de cobalt este un proces chimic, stabilindu-se o zonă de precipitare în spațiul dintre cei doi electrozi, iar reacțiile electrochimice reducîndu-se la degajarea hidrogenului la catod și dizolvarea cobaltului la anod, pentru anumite condiții de electroliză.

Procesul total din celulă este :

$$Co + 2H_2O + 2\mathcal{F} \longrightarrow Co(OH)_2 + H_2$$

Deoarece se folosesc anozi solubili, apariția pasivității anodice este un fenomen curent, accentuat în cazul metalelor din grupa fierului. Este cunoscut faptul că dizolvarea anodică nu decurge complet reversibil, ci prezintă o oarecare polarizare, care se datorește supratensiunii de dizolvare a unor metale și polarizării de concentrație. Supratensiunea este apreciabilă la anumite metale, ca : fier, nichel, cobalt. Luînd în considerare aceste fenomene, dizolvarea metalului ar urma să fie, totuși, singurul proces anodic, iar degajarea oxigenului sau clorului numai în condiții excepționale. Aceasta deoarece potențialul normal al oxigenului are valoarea 0,42 V, pentru $a_{H^+} = 1$ valoarea 1,23 V, iar potențialul normal al clorului 1,36 V față de potențialul normal $Co \longrightarrow Co^{2+}$ care este —0,255 V. Se observă însă, mai ales la densități mari de curent, că anodul nu se dizolvă nici măcar la un potențial care corespunde cu degajarea oxigenului sau clorului. Pe anod se degajă gazele, metalul devenind cu mult mai pozitiv decît poziția corespunzătoare în seria tensiunilor. Prezența ionilor clor împiedică apariția acestui fenomen. Comparativ cu celelalte metale din grupa fierului, cobaltul prezintă o mai mică tendință spre pasivare [7], iar în mediu de cloruri, acest fenomen este înlăturat total.

Pentru ca dizolvarea anodică să decurgă uniform este important a se evita formarea unui precipitat aderent la anod. La obținerea hidroxizilor metalici cu anod solubil și clorură de sodiu ca electrolit, clorura de sodiu acționează ca sare de dizolvare, formînd prin dizolvare anodică clorura respectivă, iar hidroxidul de sodiu produs în soluție acționează ca sare de precipitare. Astfel, precipitatul nu se formează la suprafața anodului, ci la nivelul sării solubile.

Este indicat a se folosi și catozi de cobalt, deoarece supratensiunea hidrogenului pe cobalt este mică, iar în cazul cînd precipitatul ar adera totuși la anod, fenomenul este ușor înlăturat prin inversarea polilor.

În lucrarea prezentă se urmărește :

A. Studiul randamentului de curent și al consumului specific de energie, în funcție de parametrii fizico-chimici utilizați : densitatea de curent, concentrația electrolitului, temperatura, distanța dintre electrozi, în vederea stabilirii condițiilor optime de electroliză.

B. Studiul comportării termice a hidroxidului de cobalt efectuat prin analiza termogravimetrică.

C. Stabilirea schemei procesului tehnologic.

A. Studiul randamentului de curent și al consumului specific de energie

Pentru stabilirea condițiilor optime de electroliză la prepararea hidroxidului de cobalt, s-a folosit un montaj obișnuit de electroliză. Curentul continuu era furnizat de un redresor cu plăci de seleniu ; în circuit s-a introdus un reostat, un ampermetru și un voltmetru. Drept electrolizor s-a folosit un bac de sticlă cu o capacitate de 750 cm^3 ; electrozi formați

din plăci de cobalt obţinute electrolitic, iar ca electrolit — soluţie de clorură de sodiu.

Analiza hidroxidului de cobalt. Precipitatul obţinut se filtrează pe pîlnie Büchner şi se spală bine pînă cînd se elimină toată clorura de sodiu. Se consideră precipitatul complet spălat cînd în filtrat nu se mai decelează ionul clor cu azotat de argint. Precipitatul uscat se calcinează pînă se ajunge la o greutate constantă a oxidului de cobalt.

1. *Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie în funcţie de densitatea de curent.* S-a urmărit variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie în funcţie de densitatea de curent, la diferite concentraţii ale electrolitului, celalţi parametri rămînînd constanţi.

Din tabelele 1—4 se poate vedea că randamentul de curent creşte cu densitatea de curent, atingînd un maxim; acest maxim corespunde la o densitate de curent de 3 A/dm^2 pentru soluţii de concentraţie 3 şi 5%, cînd se obţine un randament de curent de 93%, respectiv 96%. Punctul maxim este deplasat la o densitate de curent superioară, de 4 A/dm^2 pentru electroliţi de concentraţie 8 şi 12%, cînd randamentul de curent atinge valorile de 99%, respectiv 98,4%. La densităţi de curent mai mari decît 4 A/dm^2, randamentul de curent scade. Neregularităţile apărute în aspectul curbei prin creşterea randamentului de curent la densităţi de curent superioare valorii de 8 A/dm^2 se explică prin faptul că la aceste densităţi are loc, pe lîngă procesul electrochimic, şi o desprindere mecanică a cobaltului de pe anod, ceea ce impurifică hidroxidul de cobalt.

Tabela 1

NaCl 3% l = 7,6 cm t = 25°C τ = 60 min

Nr.	D_c A/dm^2	I A	U V	η_c%	W kWh/kg
1	1	0,108	1,30	90,4	1,03
2	2	0,217	1,95	91,8	1,52
3	3	0,326	2,36	93,0	1,82
4	4	0,435	3,10	81,5	2,73
5	6	0,653	3,80	80,0	3,40
6	8	0,871	4,60	78,5	4,16
7	10	1,089	5,30	82,9	4,57
8	13,8	1,502	6,60	71,0	6,66

Tabela 2

NaCl 5% l = 7.6 cm t = 25°C τ = 60 min

Nr.	D_c A/dm^2	I A	U V	η_c%	W kWh/kg
1	3	0,326	1,86	96,0	1,39
2	4	0,435	2,14	92,0	1,66
3	5	0,544	2,50	80,0	2,24
4	6	0,653	2,80	78,0	2,57

Consumul specific de energie (tabelele 1—4 şi fig. 1—4) prezintă o creştere cu mărirea densităţii de curent şi o scădere cu ridicarea concentraţiei electrolitului; în condiţiile de lucru la care se obţine un randament de curent maxim are valoarea 1,41 kWh/kg.

Tabela 3

NaCl 8% l = 7.6 cm t = 25°C τ = 60 min

Nr.	D_c A/dm^2	I A	U V	η_c%	W kWh/kg
1	3	0,326	1,65	94,0	1,25
2	4	0,435	1,96	99,0	1,41
3	5	0,544	2,10	90,6	1,66
4	6	0,653	2,40	90,0	1,91

Tabela 4

NaCl 12% l = 7.6 cm t = 25°C τ = 60 min

Nr.	D_c A/dm^2	I A	U V	η_c%	W kWh/kg
1	3	0,326	1,42	93,0	1,09
2	4	0,435	1,67	98,4	1,22
3	5	0,544	1,95	84,5	1,65
4	6	0,653	2,00	72,6	1,97

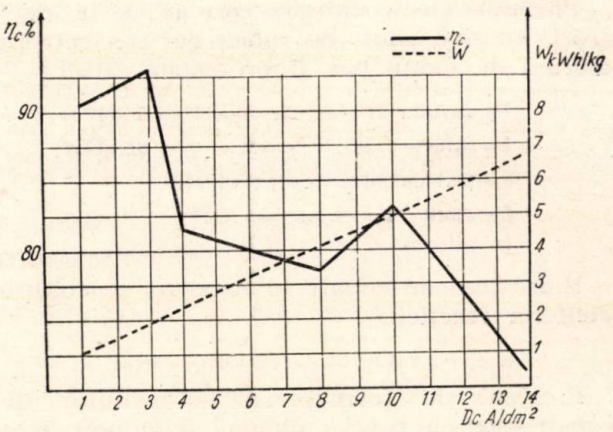


Fig. 1. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de densitatea de curent. Electrolit soluţie NaCl 3%.

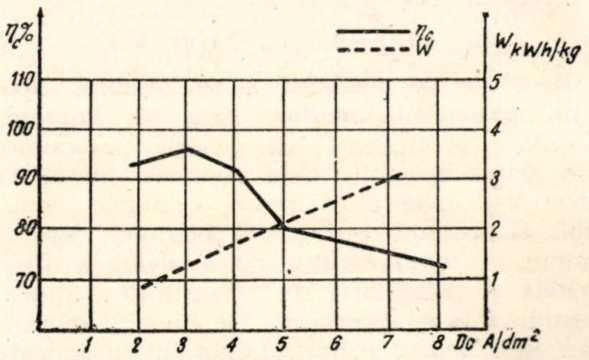


Fig. 2. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de densitatea de curent. Electrolit soluţie NaCl 5%.

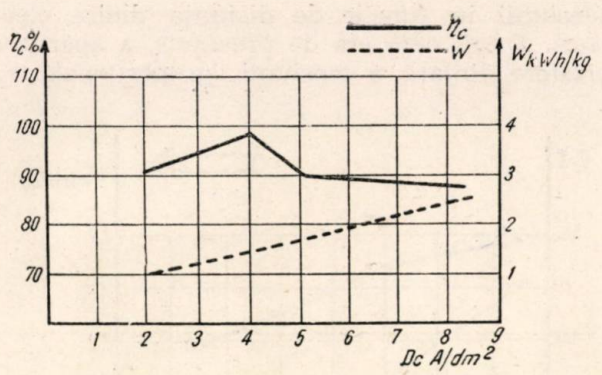


Fig. 3. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de densitatea de curent. Electrolit soluţie NaCl 8%.

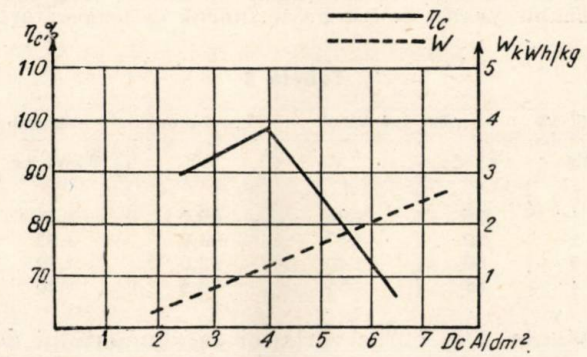


Fig. 4. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de densitatea de curent. Electrolit soluţie NaCl 12%.

2. *Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie în funcţie de concentraţia electrolitului.* S-au trasat curbele de tensiune în funcţie de densitatea curentului pentru soluţii de clorură de sodiu cu diferite concentraţii. După cum era de presupus, se poate observa o variaţie liniară a tensiunii cu intensitatea; valorile tensiunii descresc pe măsură ce concentraţia electrolitului se măreşte (fig. 5). Din analiza rezultatelor prezentate în tabelele 5—7 se vede că punctul maxim al randamentului de curent apare pentru o densitate de curent de 3 A/dm² la o concentraţie a electrolitului de 5% şi se deplasează cu creşterea concentraţiei electrolitului spre valori mai mari ale densităţii de curent, permiţînd astfel intensificarea procesului. Concentraţia optimă a soluţiei de clorură de sodiu este de 8% pentru densitatea de curent de 4 A/dm² şi se menţine la această valoare şi la densităţi de curent superioare. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie în funcţie de concentraţia electrolitului la densitatea de curent optimă de 4 A/dm² este reprezentată în tabela 6, fig. 7; randamentul de curent creşte cu ridicarea concentraţiei electrolitului, atingînd valoarea de 99% pentru o soluţie de clorură de sodiu de 8%, după care apare o uşoară scădere.

Consumul specific de energie scade pe măsură ce concentraţia soluţiei creşte. Totuşi, scăderea consumului de energie nu justifică folosirea unei soluţii de clorură de sodiu de o concentraţie mai mare de 8%, deoarece randamentul de curent nu este îmbunătăţit, iar spălarea precipitatului de urmele de clorură de sodiu este mult mai anevoioasă.

Tabela 5

Dc = 3 A/dm²		l = 7,6 cm	t = 25°C	τ = 60 min
Nr.	NaCl, g%	U_V	η_c%	$W_{kWh/kg}$
1	3	2,36	93,0	1,82
2	5	1,86	96,0	1,39
3	8	1,65	94,0	1,25
4	12	1,42	93,0	1,09

Tabela 6

Dc = 4 A/dm²		l = 7,6 cm	t = 25°C	τ = 60 min
Nr.	NaCl, g%	U_V	η_c%	$W_{kWh/kg}$
1	3	3,10	81,5	2,73
2	5	2,14	92,0	1,66
3	8	1,96	99,0	1,41
4	12	1,67	98,4	1,22

Tabela 7

Dc = 5 A/dm²		l = 7,6 cm	t = 25°C	τ = 60 min
Nr.	NaCl, g%	U_V	η_c%	$W_{kWh/kg}$
1	5	2,50	80,0	2,24
2	8	2,10	90,6	1,66
3	12	1,95	84,5	1,65

3. *Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie în funcţie de temperatură.*

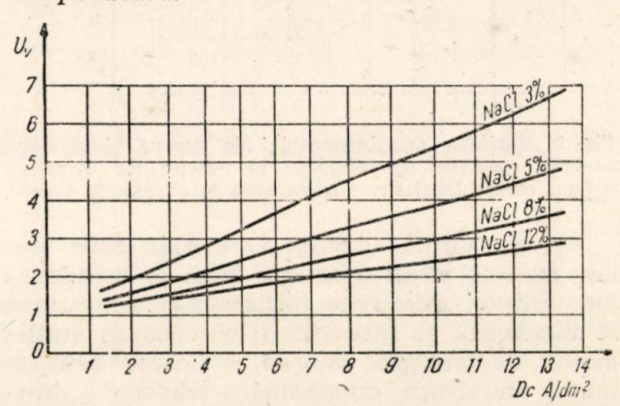


Fig. 5. Variaţia tensiunii, în funcţie de densitatea de curent în soluţii de NaCl de diferite concentraţii.

S-a studiat variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie la diferite temperaturi de lucru, în condiţiile optime sta-

bilite anterior pentru densitatea de curent şi concentraţia electrolitului. Se constată (tabela 8, fig. 9) o scădere a randamentului de curent cu creşterea temperaturii, datorită unei solubilizări parţiale a precipitatului; consumul specific de energie scade de asemenea.

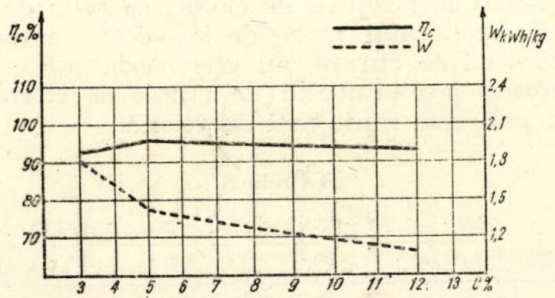


Fig. 6. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de concentraţia electrolitului. Densitatea de curent 3 A/dm².

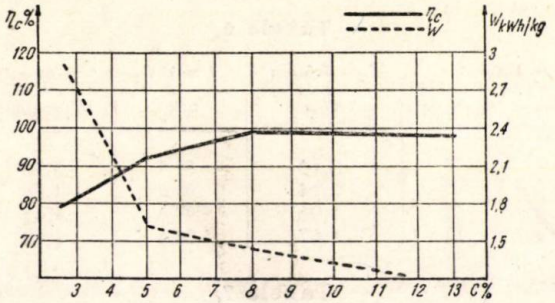


Fig. 7. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de concentraţia electrolitului. Densitatea de curent 4 A/dm².

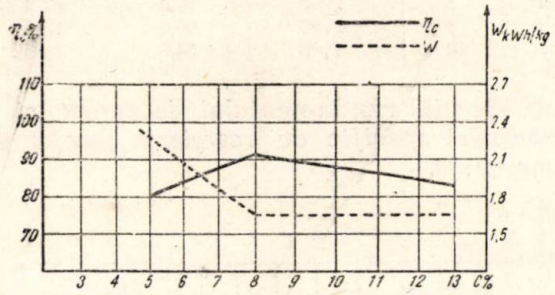


Fig. 8. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de concentraţia electrolitului. Densitatea de curent 5 A/dm².

Deşi consumul specific de energie este mai mic, nu este avantajos a se lucra la temperaturi ridicate, deoarece randamentul de curent se micşorează şi intervine şi un consum suplimentar de energie calorică. Ridicarea temperaturii are drept consecinţă o scădere a tensiunii, fenomen uşor de explicat prin micşorarea rezistenţei electrolitului şi a polarizaţiei de concentraţie.

4. *Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie în funcţie de distanţa dintre electrozi.* S-a urmărit variaţia tensiunii în funcţie de distanţa dintre electrozi. După cum era de presupus, a apărut o creştere liniară a tensiunii, proporţională cu

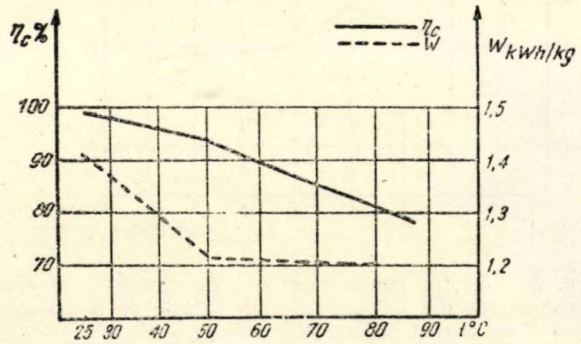


Fig. 9. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de temperatură.

Tabela 8

NaCl 8% D_c = 4 A/dm² l = 7,6 cm τ = 60 min

Nr.	t, °C	U_V	η_c%	$W_{kWh/kg}$
1	25	1,96	99,0	1,41
2	30	1,87	98,0	1,37
3	50	1,60	93,6	1,22
4	80	1,35	80,5	1,20

distanţa. Din curba variaţiei randamentului de curent (tabela 9, fig. 10) rezultă un maxim pentru o distanţă între electrozi de 7,6 cm. Deci consumul specific de energie este cu atît mai mic cu cît electrozii sînt mai apropiaţi; distanţa optimă este impusă de valoarea maximă a randamentului de curent.

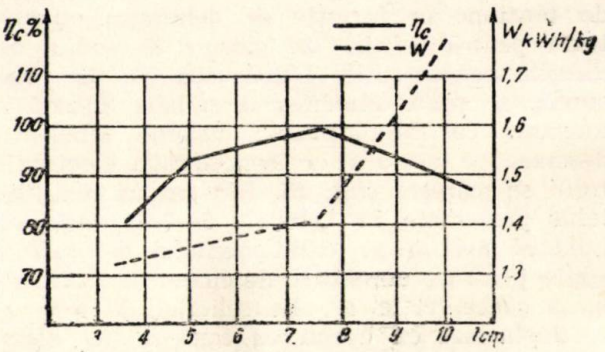


Fig. 10. Variaţia randamentului de curent şi a consumului specific de energie, în funcţie de distanţa dintre electrozi.

Tabela 9

NaCl 8% D_c = 4 A/dm² t = 25°C τ = 60 min

Nr.	l, cm	U_V	η_c%	$W_{kWh/kg}$
1	3,7	1,53	82,0	1,33
2	5,0	1,75	92,8	1,35
3	7,6	1,96	99,0	1,41
4	10,0	2,20	89,2	1,76

5. *Variația randamentului de curent și a consumului specific de energie în funcție de agitare.* Dintre fenomenele mai importante care ar putea influența nefavorabil desfășurarea în bune condiții a procesului, în afară de dizolvarea neregulată a anodului, este apariția polarizației de concentrație. Pentru a înlătura acest fenomen s-a făcut o determinare în condițiile optime stabilite anterior, dar sub agitare. Din comparația rezultatelor (tabela 10) rezultă o slabă cădere de tensiune, care are drept consecință o creștere abia sensibilă a randamentului de curent.

Tabela 10

NaCl% D_c = 4 A/dm² l = 7,6 cm τ = 60 min

Nr.	Condițiile de lucru	U_V	η_c%	$W_{kWh/kg}$
1	Fără agitare	1,96	99,0	1,41
2	Cu agitare	1,93	99,2	1,39

Condițiile optime de electroliză sînt sintetizate în tabela 11.

Tabela 11

D_c A/dm²	NaCl, g%	U_V	t, °C	l, cm	η_c%	$W_{kWh/kg}$
4	8	1,96	25	7,6	99,0	1,41

B. Studiul comportării termice a hidroxidului de cobalt

Literatura prezintă o serie de indicații asupra studiului termic aplicat altor hidroxizi preparați electrolitic în vederea obținerii oxizilor metalici respectivi [8].

În lucrarea de față s-a urmărit comportarea termică a hidroxidului de cobalt, prin analiza termogravimetrică, al cărei principiu este înregistrarea în timp a variației greutății unei substanțe în funcție de temperatură. Aparatul se compune dintr-un cuptor electric, o balanță analitică și un sistem de înregistrare.

Determinările s-au efectuat la o termo-balanță electronică, avînd dispozitive cibernetice care permit înregistrarea automată [9]. Precizia rezultatelor este de ordinul 0,1%, în concordanță cu sensibilitatea balanței analitice.

Proba de analizat, uscată în prealabil, este supusă unei încălziri continue la termo-balanță; curba (fig. 11) indică o pierdere lentă pînă la o temperatură de aproximativ 100°C, o eliminare rapidă de apă pînă la 200°C; apoi o pierdere lentă pînă la 400°C, cînd se ajunge la un palier orizontal; pierderea în greutate la această temperatură corespunde pierderii teoretice de deshidratare a Co $(OH)_2$ la CoO.

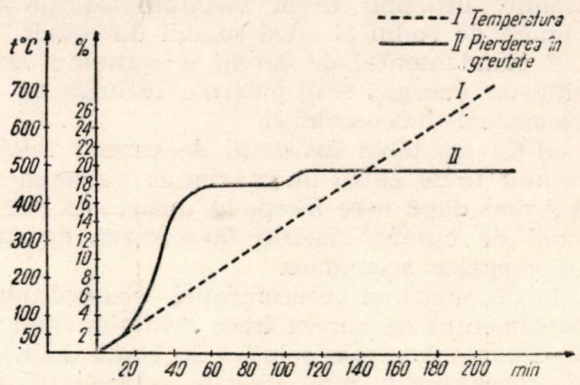


Fig. 11. Curba pierderii greutății în funcție de timp, datorită deshidratării termice.

C. Stabilirea procesului tehnologic

Materiile prime care intră în procesul de fabricație sînt: cobaltul, clorura de sodiu și apa. Clorura de sodiu se consumă inițial la prepararea electrolitului de concentrație determinată și după aceea, la reciclarea electrolitului, pentru compensarea pierderilor provenite din spălarea precipitatului. Deci, la obținerea oxidului de cobalt prin intermediul hidroxidului preparat electrolitic se consumă numai cobalt, apă (electrolitul se concentrează) și energie electrică. Rezultă hidroxidul de cobalt și hidrogen electrolitic.

Fluxul tehnologic este redat în fig. 12.

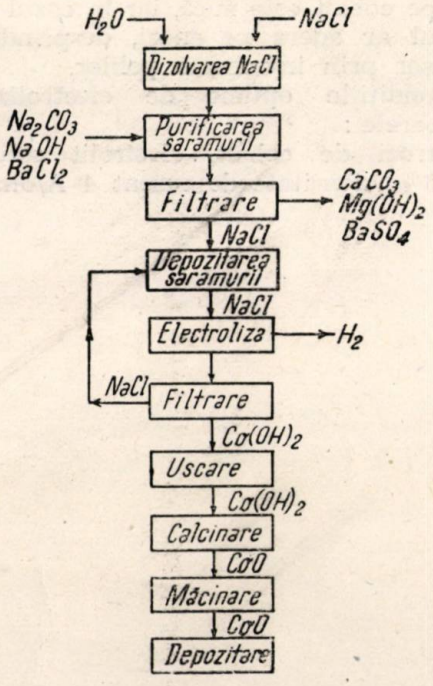


Fig. 12. Fluxul tehnologic la prepararea electrolitică a hidroxidului de cobalt.

Concluzii

1. S-a studiat obținerea oxidului de cobalt prin intermediul hidroxidului preparat electrolitic, utilizînd drept electrolit soluție de clorură de sodiu și anod solubil de cobalt.

2. Randamentul de curent și consumul specific de energie sînt puternic influențate de parametrii fizico-chimici.

a) Cu creșterea densității de curent, randamentul tinde către un maxim la valoarea de 4 A/dm^2 după care începe să descrească ; densități de curent ridicate favorizează apariția fenomenelor secundare.

b) Cu mărirea concentrației electrolitului, randamentul de curent trece printr-un maxim la o concentrație a soluției de NaCl de 8% ; la concentrații mai ridicate, consumul de energie este mai scăzut, dar și randamentul de curent se micșorează, iar spălarea precipitatului devine mai anevoioasă.

c) Ridicarea temperaturii are drept rezultat o scădere a consumului specific de energie, dar în același timp și a randamentului de curent ; randamentul de curent maxim apare la temperatura de 25°C.

d) Micșorarea distanței dintre electrozi are drept consecință o scădere a consumului specific de energie ; distanța optimă de 7,6 cm este impusă de valoarea maximă obținută pentru randamentul de curent.

e) Agitarea soluției nu îmbunătățește sensibil randamentul de curent și consumul specific de energie.

3. Este indicată folosirea catozilor din plăci de cobalt, deoarece supratensiunea hidrogenului pe cobalt este mică, iar în cazul că precipitatul ar adera pe anozi, desprinderea se face ușor prin inversarea polilor.

4. Condițiile optime de electroliză sînt următoarele :

Electrozi de cobalt, electrolit soluție de NaCl 8%, densitate de curent 4 A/dm^2, temperatura 25°C și distanța dintre electrozi 7,6 cm. În aceste condiții se atinge un randament de curent $\eta_c = 99\%$, iar consumul specific de energie este de 1,41 kWh/kg.

5. Din analiza termogravimetrică a hidroxidului de cobalt rezultă o eliminare lentă de apă pînă la temperatura de 100°C, apoi o pierdere rapidă pînă la 200°C și din nou o pierdere lentă pînă la 400°C cînd deshidratarea este totală.

6. S-a stabilit schema procesului tehnologic.

7. În cazul în care energia electrică este ieftină, procedeul este economic din următoarele considerente :

a) procesul de electroliză decurge cu un randament de curent foarte bun ;

b) produsul obținut este de o puritate avansată ;

c) clorura de sodiu consumată inițial este o materie primă ieftină ;

d) se poate lucra în sistem continuu prin reciclarea electrolitului ;

e) instalația este simplă ;

f) se obține ca produs secundar hidrogen electrolitic.

BIBLIOGRAFIE

1. Kossobrjuchow B. A. și Shilsow N. P., Russ. P., 44971, 1931.
2. Arend A. G., Paint Technology, *11*, p. 463, 1946.
3. Hosenfeld M., Engelhardt, Handbuch der techn. Elektrochemie, Leipzig, *II* Bd., 2, p. 203, 1933.
4. Kossobrjuchow B. A. și Shilsow N. P., Russ. P., 44972, 1931.
5. Kálmán M., Magyar Chem. Folyoirat, *64*, p. 105—114, 1938.
6. Loshkarev A. G. și Etiemez L. F., Tsvetnîe Metalî, nr. 5—6, p. 115—117, 1940.
7. Müller R., Allgemeine und technische Elektrometallurgie, J. Springer, Wien, p. 531, 1932.
8. Dominé-Bergés M., Obtention d'oxydes purs par électrolyse, Thèse, Paris, Masson, 1950.
9. Solacolu S., Baltă P. și Dinescu R., Bul. Institut. Politehnic, București, Tom *XIX*, Fascicula 3—4, p. 199—204, 1957.

PROCEDEUL DE ACOPERIRE A SUPRAFEŢELOR METALICE PRIN SINTERIZAREA UNEI PULBERI DE POLIETENĂ ÎN PAT FLUIDIZAT

Ing. N. Goldenberg şi ing. E. Cosma

Acoperirea suprafeţelor metalice cu diferite straturi protectoare împotriva acţiunii corosive, fie a diferiţilor agenţi chimici, fie a condiţiilor atmosferice, este o problemă amplu cercetată. Pe zi ce trece, metodele de protecţie a suprafeţelor metalice se perfecţionează, găsindu-se materiale noi din ce în ce mai rezistente la condiţiile impuse de industria chimică.

Prin coroziune, în urma unor reacţii chimice cu agenţii corosivi, metalele şi aliajele se distrug sau îşi schimbă compoziţia şi proprietăţile de bază. Astfel, în urma coroziunii, metalele îşi pierd proprietăţile mecanice; un proces tehnologic poate fi influenţat în sens negativ prin faptul că produşii rezultaţi în urma coroziunii pot inhiba unele faze ale procesului scăzîndu-le randamentul sau anihilînd uneori întreg procesul (cazul inactivării catalizatorilor). Produşii de reacţie rezultaţi într-o instalaţie supusă coroziunii sînt impurificaţi cu produşii rezultaţi din reacţia dintre metal şi agenţi chimici, devenind astfel improprii pentru folosirea lor în alte procese.

Aceste prejudicii de ordin tehnologic care duc la o uzură prematură a instalaţiei pot fi înlăturate prin protejarea suprafeţelor metalice cu diverse straturi protectoare inerte la acţiunea agenţilor corosivi.

Metode de acoperire a suprafeţelor metalice

Ca metode de protecţie a suprafeţelor metalice împotriva coroziunii se cunosc: acoperiri cu metale şi aliaje, acoperiri cu materiale nemetalice, acoperiri cu materiale plastice şi cauciuc.

Aceste metode se pot utiliza, fiecare după caz, ţinînd seamă de modul de lucru, de condiţiile la care vor fi supuse suprafeţele metalice şi de aspectul economic al metodei, legat de întreg procesul tehnologic care cere protecţia unui aparat într-o anumită fază. Spre exemplu, deşi acoperirile cu metal sînt foarte costisitoare (utilaje complicate, consum mare de energie, metale deficitare folosite pentru acoperiri, tehnică de lucru greoaie etc.), totuşi ele se întrebuinţează acolo unde condiţiile tehnologice sînt grele (temperatură mare de lucru şi agenţi puternic corosivi). Cînd condiţiile de lucru sînt favorabile, în special dacă temperatura la care se lucrează nu depăşeşte 100°C, se folosesc cu succes materialele plastice (procedee de acoperire puţin costisitoare, utilaje foarte simple, materialul este ieftin şi are o durată de funcţionare mare). Din punct de vedere al rezistenţei la coroziune materialele plastice corespund în mare măsură, fiind atacate numai de medii puternic acide sau oxidante.

Dintre materialele plastice folosite pentru acoperiri face parte şi polietena, care prezintă o bună rezistenţă la acţiunea diverşilor agenţi corosivi. Ca procedee de acoperire cu polietenă se cunosc:

— Acoperiri cu foi sau plăci ce se realizează prin mularea plăcii sau a foii de polietenă după forma suprafeţii de acoperit şi apoi sudarea îmbinărilor la cald. Acest procedeu nu asigură o acoperire perfectă a suprafeţei, deoarece placa sau foaia de polietenă nu are aderenţă pe metal, iar lipirea sa pe suprafaţa metalică nu este pusă încă la punct, întrucît nu s-a găsit adezivul adecvat.

— Acoperiri prin stropirea pulberilor topite. Acest procedeu constă în proiectarea cu ajutorul aerului comprimat a unui jet de particule fine, care trec în prealabil printr-un sistem de încălzire în flacără pentru a aduce polietena în stare de înmuiere pe o suprafaţă metalică în prealabil încălzită. Deoarece polietena este încălzită în flacără la o temperatură mare, superioară temperaturii de înmuiere, cu scopul de a asigura în momentul atingerii suprafeţei de acoperire o suficientă plasticitate, este greu de a evita complet pericolul unei descompuneri, iar gazele de ardere pot înrăutăţi starea suprafeţei supusă acoperirii, ceea ce duce la o slabă aderenţă a depunerii. De asemenea, depunerea mai suferă şi din pricina neuniformităţii temperaturii suprafeţei supusă acoperirii. Acest procedeu nu dă satisfacţie în cazul pieselor cu profile mai complicate, cînd se obţin filme discontinue. Aceste dezavantaje sînt eliminate total de procedeul de acoperire a suprafeţelor metalice prin sinterizarea pulberilor în pat fluidizat.

Procedeul de acoperire prin sinterizarea pulberii de polietenă în pat fluidizat

Procedeul de acoperire prin sinterizare constă în imersarea piesei metalice încălzite în pulberea fluidizată de polietenă (sau alt material plastic) după care se scoate şi se îndepărtează excesul de pulbere depus, urmînd ca piesa să fie supusă unui tratament termic pentru uniformizarea filmului. Piesa fiind încălzită la o temperatură ridicată (su-

perioară temperaturii de înmuiere a materialului plastic) se acoperă uniform cu un strat continuu şi aderent din acest material. Din însuşi principiul metodei se vede că acest procedeu este foarte simplu în comparaţie cu celelalte procedee arătate mai sus şi nu reclamă utilaje şi faze de lucru complicate. Singura fază care necesită o atenţie deosebită este fluidizarea pulberii, de ea depinzînd reuşita acoperirii.

Fluidizarea unei pulberi constă în împingerea ei de jos în sus cu ajutorul unui gaz fin dispersat, creînd astfel un amestec intim între particulele solide şi gaz pe de o parte, iar pe de altă parte, conferind acestui amestec proprietăţi noi diferite de cele ale fazei solide sau gazoase. Cînd gazul străbate de jos în sus masa de pulbere la o anumită viteză (cu atît mai mare cu cît particulele sînt mai mari şi au o densitate mai mare, pentru a putea învinge atît forţele de frecare între particule şi a crea forţa ascensională) particulele suferă o expansiune pînă cînd capătă o stare de libertate în mişcare şi anume o stare de vibraţie în jurul poziţiei lor [4].

Pentru a asigura o reuşită a procesului de fluidizare trebuie să se ţină seamă de geometria particulelor şi, concomitent cu aceasta, de viteza agentului de fluidizare şi de forma şi dimensiunile vasului de fluidizare.

Materialele plastice folosite în procedeul de acoperire prin sinterizare pot fi dintre cele mai diferite, însă cele cu care s-a lucrat curent sînt următoarele: polietena de înaltă şi joasă presiune, poliamidele, poliacrilaţii, aceto-butiratul de celuloză şi clorura de polivinil [2].

Pentru a da o fluidizare bună, pulberile trebuie să fie lipsite de umiditate (altfel particulele se aglomerează), iar particulele trebuie să aibă o anumită dimensiune, în funcţie de natura lor. Astfel, la polietenă dimensiunile trebuie să fie cuprinse între 200—400 μ, iar la poliamide 50—150 μ [1].

În timpul fluidizării, pulberea trebuie să aibă un anumit volum (în stare fluidizată); astfel, pentru polietenă şi poliamide de dimensiunile indicate, valoarea este mărită cu 40% faţă de volumul patului compact. În ceea ce priveşte natura suprafeţei metalice, procedeul este aplicabil pentru toate metalele, bineînţeles acelea care au nevoie de o acoperire protectoare, însă trebuie să se aibă în vedere starea suprafeţei (să nu prezinte rugină, oxizi sau alte depuneri). Pentru aceasta, suprafaţa se tratează cu diferiţi agenţi de decapare şi solvenţi de degresare, iar în cazul cînd trebuie să se asigure condiţii optime de depunere, suprafaţa se sablează în aşa fel încît microgeometria suprafeţei să creeze condiţii prielnice de aderenţă (o suprafaţă aspră) [1].

Ca agent de fluidizare se poate folosi aerul comprimat, iar cînd se foloseşte pulbere de acoperire pentru poliamide, pentru a evita descompunerea lor, se lucrează cu gaz inert, de preferinţă azot. Agentul de fluidizare poate fi folosit rece sau preîncălzit, pentru a evita pierderile calorice pe care le-ar suferi piesa încălzită supusă acoperirii în timpul imersării în pulberea fluidizată. Totuşi, timpul de contact fiind prea scurt, s-a văzut că practic se poate lucra şi cu gaz nepreîncălzit. Debitul de aer sau gaz inert trebuie să fie minuţios reglat în funcţie de dimensiunile particulelor şi de viteza fluidului. Astfel, pentru un vas cu un diametru de 400 mm debitul este de 4 m^3/h, iar pentru un vas cu diametrul de 725 mm şi înălţimea 525 mm debitul este de 15 m^3/h.

Aparatura necesară efectuării acoperirilor este foarte simplă şi comodă. Ea se compune dintr-un cuptor în care piesele se preîncălzesc la temperatura de lucru; vasul de fluidizare este prevăzut la fund cu o placă poroasă prin care se suflă agentul de fluidizare. Placa poroasă are rolul de a face o dispersie cît mai fină a gazului în masa pulberii supusă fluidizării. Diametrul maxim al porilor plăcii este de 50 μ.

Vasul de fluidizare este racordat cu sursa de aer sau de gaz inert. Piesele mici sînt manipulate cu ajutorul unor cleşti speciali care au o suprafaţă de prindere foarte mică, iar cele mai mari, cu macarale, de asemenea prevăzute cu un sistem de prindere cu o suprafaţă cît mai redusă.

În unele ţări există linii tehnologice continue de acoperire prin acest procedeu, cu o mare capacitate de producţie. Condiţiile de lucru variază de la caz la caz, în funcţie de natura materialului plastic folosit, de natura şi dimensiunile piesei supuse acoperirii şi condiţiile de exploatare a suprafeţei acoperite. În principiu piesa se preîncălzeşte la o temperatură mai mare decît temperatura de înmuiere a materialului, în aşa fel încît să se acopere pierderile de căldură în timpul manipulării piesei şi pentru a realiza o întindere uniformă a filmului pe toată suprafaţa, într-un timp cît mai scurt. Temperatura nu trebuie să depăşească totuşi o anumită valoare, deoarece materialul plastic se poate descompune sau depolimeriza. Pentru orientare se dau în tabela 1 cîteva temperaturi uzuale în cazul acoperirilor prin procedeul fluidizării [1].

La piesele din aluminiu temperatura de încălzire trebuie să fie cu 50% superioară temperaturii de încălzire a pieselor de oţel, deoarece coeficientul de transmisie a căldurii oţelului la 100°C faţă de cel al aluminiului

la aceeaşi temperatură este 3 : 2. Piesa preîncălzită se imersează în patul de pulbere fluidizată 3—10 s.

Tabela 1
TEMPERATURI DE PREÎNCĂLZIRE

Materialul plastic	Limita inferioară a temperaturii, °C	Limita superioară a temperaturii, °C
Polietenă de înaltă presiune	250	350
Polietenă de joasă presiune	280	380
Poliamide	280	350
Poliacrilaţi	180	240
Clorură de polivinil	280	320

Materialul plastic în contact cu suprafaţa piesei calde se înmoaie şi se prinde pe toată suprafaţa metalică într-un film uniform, cu grosime constantă şi continuă. La răcire, filmul se contractă, aderînd perfect la suprafaţa metalică. Pentru o mai bună uniformizare a filmului depus, piesa acoperită este supusă unui tratament termic de 1—3 min pentru ca filmul să devină continuu, elastic şi aderent. În ce priveşte grosimea stratului, literatura indică o variaţie liniară a grosimii depunerii în funcţie de timpul de imersie în patul de pulbere fluidizată, de temperatura de lucru şi de grosimea piesei metalice [1].

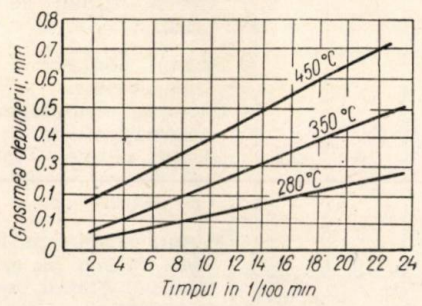


Fig. 1

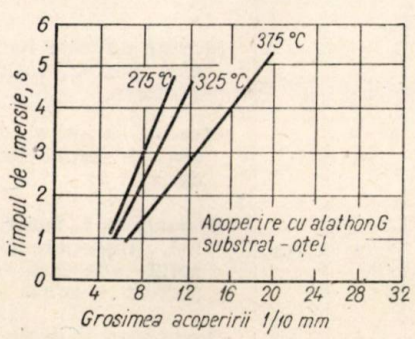


Fig. 2

Figurile 1 şi 2 relevă acest fapt ; aceste condiţii sînt caracteristice fiecărui material plastic, ele depinzînd în parte de natura chimică a materialului şi de temperatura sa de înmuiere.

Partea experimentală

Studiul efectuat a avut drept scop obţinerea unor filme protectoare din polietena romînească de joasă presiune (altenă), stabilirea condiţiilor de lucru şi compararea lor cu cele indicate de literatură.

Pulberea de polietenă folosită la acoperirea prin fluidizare poate fi şi compoundată cu diverşi ingredienţi, de exemplu azbest, cuarţ fin, pigmenţi, negru de fum, etc. cu condiţia ca aceşti ingredienţi să aibă o granulaţie mai mică decît granulaţia pulberii din material plastic. Această compoundare se face cu scopul de a crea o rezistenţă sporită a depunerii la acţiunea agenţilor corosivi.

Temperatura de preîncălzire. S-au făcut încercări de preîncălzire a pieselor metalice la temperaturi de 250, 280 şi 300°C, urmărindu-se pentru fiecare temperatură în parte care sînt celelalte condiţii de lucru pentru obţinerea unor depuneri bune (timp de imersie, temperatură de uniformizare).

Agentul de fluidizare. S-a folosit aer nepreîncălzit, obţinîndu-se în toate cazurile rezultate bune. Încercările în care s-a folosit aer preîncălzit la 90°C nu prezentau nici o superioritate faţă de celelalte probe.

Timpul de imersie. În toate cazurile timpul de imersie a fost cuprins între 3—10 s, urmărindu-se astfel obţinerea unei dependenţe între timpul de imersie şi grosimea stratului, dependenţă indicată în literatură.

Temperatura de uniformizare. După ce metalul s-a acoperit cu un strat de polietenă, acesta a fost din nou tratat termic pentru a se obţine un film omogen perfect aderent şi transparent. Acest tratament termic s-a făcut la o temperatură cu 20—30°C mai mică decît temperatura de preîncălzire.

Timpul de uniformizare. Uniformizarea a fost efectuată la temperaturile menţionate mai sus timp de 1—3 min.

Aparatura. Ca vas de fluidizare s-a folosit un vas cilindric cu înălţimea de 200 mm şi diametrul de 100 mm, avînd la bază o placă de sticlă poroasă cu diametrul porilor de 50 μ. Această placă are rolul de a dispersa fin agentul de fluidizare în pat de polietenă. Ştuţul de admisie a aerului între fundul vasului şi placa de sticlă are diametrul de 12 mm. Pentru fluidizarea pulberii s-a folosit aer comprimat generat de o suflantă de laborator. Tratamentele termice, înainte şi după depunere, s-au făcut la o etuvă obişnuită de laborator cu un sistem automat de reglare a temperaturii.

Polietena folosită a fost caracterizată printr-un indice de fluiditate cuprins între 0,6—0,7 g/10 min. Dimensiunile medii ale particulelor au fost cuprinse între 0,07—0,1 mm.

Înainte de a se efectua depunerea, polietena a fost uscată în etuvă 24 h la 60°C.

Piesele metalice care au fost supuse acoperirii au fost din tablă de oțel moale, grosimea variind între 0,5 mm și 3 mm.

Modul de lucru

Înainte de a se trece la depunerea propriu-zisă, suprafața metalică a fost supusă unui tratament de degresare și decapare. Pentru degresare s-a folosit un amestec de toluen-acetonă 1 : 1. Decaparea s-a făcut cu o soluție de acid sulfuric 50%. Depuneri foarte bune au fost obținute în cazul unor suprafețe metalice sablate, însă și celelalte probe nesablate au dat rezultate bune.

După ce piesele au fost pregătite, ele se preîncălzesc la temperatura de lucru. Odată atinsă această temperatură, piesa este imersată în pulberea fluidizată și, după scoatere, se îndepărtează prin suflare excesul de pulbere, iar piesa este supusă apoi tratamentului de uniformizare; după această operație piesa se răcește lent.

Tabela 2

Nr. crt.	Placa din oțel moale	Polietena	Preîncălzirea piesei		T°, aer comprim.	Timp, imersie, s	Uniformizarea depunerii		Grosimea depunerii, mm	Observații
			°C	Timp. min			°C	Timp. min		
1	1 mm nesablată	Neuscată Nesitată I.C.=0,180 g/10′	250	10	—	3	230	2	0,1	Stratul neuniform. Puncte neacoperite. Grosime neuniformă. Culoarea cafenie. Stratul neîntins.
2	2 mm nesablată	Uscată 60°C Nesitată I.C.=0,180 g/10′	250	10	—	3	230	2	0,1	Stratul neuniform. Puncte neacoperite. Grosime neuniformă. Culoarea cafenie. Stratul neîntins. Cu cît se mărește durata definitivării, filmul se brunifică.
3	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație<0,2 mm I.C.=0,180 g/10′	200	10	—	3	180	3	0,2	Stratul neuniform. Puncte neacoperite. Grosime neuniformă. Culoarea cafenie. Stratul neîntins. Polietena se descompune pe placă la definitivare.
4	3 mm nesablată	Uscată 60°C Granulație<0,2 mm I.C.=0,685 g/10′	220	10	95	3	200	3	0,2	Filmul neuniform. Bule de aer. Filmul nu este continuu. Filmul s-a descompus.
5	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație<0,2 mm I.C.=0,685 g/10′	220	10	—	3	200	3	0,2	Filmul s-a descompus.
6	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație<0,1 mm I.C.=0,416 g/10′	200	10	—	5	180	3	0,3	Stratul nu este lucios. Nu este perfect întins; ne uniform.
7	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație<0,1 mm I.C.=0,416 g/10′	230	10	95	5	210	2	0,3	Stratul lucios și transparent. Prezintă cîteva bule de aer.
8	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație<0,09 mm I.C.=0,416 g/10′	270	10	—	5	250	2	0,3	Depunerea f. bună, uniformă, transparentă. Prezintă aderență și este perfect elastică.
9	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație<0,08 mm I.C.=0,416 g/10′	290	10	—	10	270	1^{30}	0,4	Depunerea f. bună, uniformă, transparentă. Prezintă aderență și este perfect elastică.
10	3 mm sablată	Uscată 60°C Granulație <0,08 mm I.C.=0,416 g/10′	300	10	—	10	290	1^{30}	0,6	Depunerea f. bună, uniformă, transparentă. Prezintă aderență și este perfect elastică.

Rezultatele obţinute

Înainte de a se determina influenţa diverşilor parametri asupra condiţiilor de depunere, s-au făcut cîteva încercări preliminare pentru a se stabili care sînt aproximativ condiţiile de lucru. Aceste încercări sînt cuprinse în tabela 2.

Se vede din această tabelă că în ultimele trei încercări s-a folosit polietenă uscată cu dimensiunile particulelor mai mici de 0,1 mm; s-au obţinut rezultate bune. În tabela 3 sînt date rezultatele diverselor probe efectuate la diferite temperaturi de preîncălzire şi timpi de imersie.

Tabela 3

REZULTATELE OBŢINUTE

Nr. crt.	Grosimea plăcii, mm	Preîncălzirea piesei		Timp de imersie, s	Uniformizarea depunerii		Grosimea de punerii, mm
		Temperatura, °C	Timp, min		Temperatura, °C	Timp, min	
1	0,5	250	10	3	230	2	0,11
		280			250		0,30
		300			280		0,30
2	0,5	250	10	5	230	2	0,12
		280			250		0,20
		300		3	280		0,40
3	0,5	250	10	10	230	2	0,30
		280		10	250		0,30
		300		3	280		0,35
4	1,5	250	10	3	230	2	0,14
		280			250		0,30
		300			280		0,40
5	1,5	250	10	5	230	2	0,17
		280		5	250		0,35
		300		3	280		0,40
6	1,5	250	10	10	230	2	0,37
		280		10	250		0,44
		300		3	280		0,50
7	3	250	10	3	230	2	0,20
		280			250		0,40
		300			280		0,44
8	3	250	10	5	230	2	0,25
		280		5	250		0,35
		300		3	280		0,52
9	3	250	10	10	230	2	0,30
		280		10	250		0,35
		300		3	280		0,65

Din analiza acestei tabele se poate vedea că temperatura de preîncălzire influenţează direct grosimea depunerii. În cazul cînd se urmăreşte o depunere de o anumită grosime, se poate lucra la o temperatură de preîncălzire mai mare şi cu timp de imersie mic, sau la o temperatură de preîncălzire mai mică însă cu un timp de imersie mai mare. De altfel, aceste consideraţiuni ies mai bine în evidenţă din fig. 3 şi 4.

Acoperirile obţinute au un aspect transparent şi lucios, prezentînd o aderenţă perfectă şi totodată sînt foarte elastice. Ele sînt rezistente la acţiunea diverşilor agenţi chimici cum ar fi : acid sulfuric 50%, acid clorhidric 37%, acid fosforic 85%, hidroxid de sodiu 50% etc.

Probele de rezistenţă la agenţi chimici s-au efectuat prin imersarea unor piese mici acoperite cu polietenă, în soluţiile mai sus arătate, timp de şapte zile. După acest timp, probele nu au prezentat nici o alterare a filmului depus. Avantajele procedeului de acoperire a suprafeţelor metalice prin imersie în pulbere fluidizată faţă de celelalte procedee sînt următoarele : mînă de lucru redusă, pierderi inexistente de materii prime, acoperirea are o grosime uniformă şi poate fi dinainte stabilită, aderenţă perfectă, transparenţă, întreţinere practic nulă, se pot acoperi piese de diferite forme.

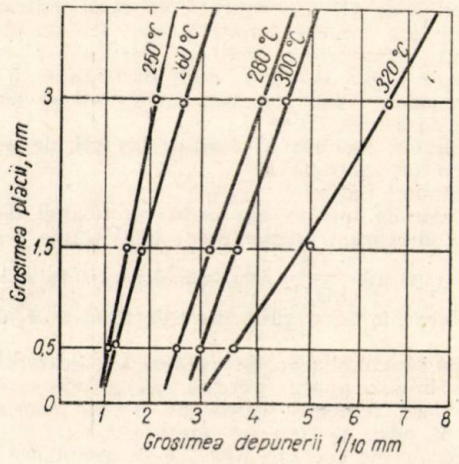


Fig. 3

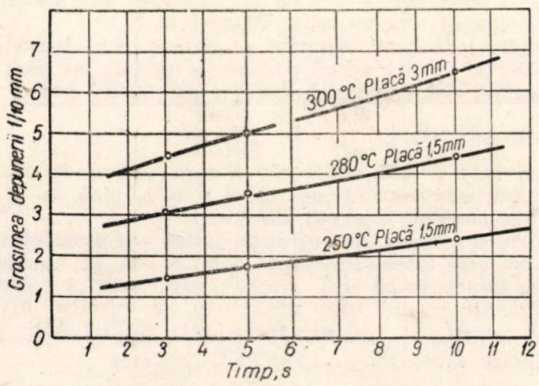


Fig. 4

În cadrul Laboratorului de încercarea şi prelucrarea materialelor plastice s-a executat acoperirea în pat fluidizat cu polietenă a unei coloane ce lucrează la 65°C şi în mediu de acid sulfuric 10%. Coloana s-a comportat foarte bine în aceste condiţii de lucru.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Corrosion, Anticorrosion, *12*, p. 446—450. 1958.
2. * * *, Kunststoffe, *10*, p. 503—505, 1959.
3. * * *, Materie plastiche, *10*, p. 741—746, 1959.
4. Essayan L. şi Essayan M., Fluidizarea. Ed. Ştiinţifică, 1959.
5. Antoşin E. V., Nanesenie ocrîti sposobom gazoplamenovo na pîlenia. Ed. Maşghiz, 1958.

DESPRE DETERMINAREA INTERVALULUI DE VIRAJ AL INDICATORILOR

C. Liteanu și M. Vancea

În mod cu totul general, schimbarea de culoare a unui indicator în soluție corespunde următoarei transformări (facem abstracție de coeficienți):

$$I + M \rightleftarrows MI$$

I este particula indicatorului, ion sau moleculă, căreia îi corespunde o anumită culoare; M este un ion pozitiv sau negativ (H^+, respectiv OH^- în cazul indicatorilor de pH ion metalic în cazul indicatorilor de precipitare, complexometrici etc.) sau un electron în cazul indicatorilor redox. Particulelor IM le corespunde o altă culoare decît particulelor I.

Putem admite deci că toți indicatorii se pot împărți în două mari clase:

a) indicatori reactivi ai ionilor (de pH, de precipitare, complexometrici) și

b) indicatori redox.

Este ușor de înțeles că, culoarea soluției depinde de raportul concentrațiilor celor două forme I și MI, deci de raportul $\frac{[I]}{[MI]}$ sau, cu alte cuvinte, culoarea soluției depinde de gradul de transformare α al procesului.

Rezultă că schimbarea de culoare a indicatorului nu are loc brusc; apare pentru un anumit grad de transformare, respectiv după un anumit consum de reactiv M, adică pentru un anumit α_1.

Schimbarea de culoare are loc în continuare odată cu adaosul reactivului M și ochiul o sesizează pînă la un anumit α_2.

Se va putea deci exprima comportarea indicatorului în funcție de concentrația soluției în M.

Pentru indicatorii reactivi ai ionilor se va lucra cu exponentul de $[M]$, adică $pM = -\log [M]$, iar pentru indicatorii redox, vom lucra cu potențialul redox al soluției: $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$.

Intervalul de pM, respectiv E care corespunde transformării indicatorului de la $\alpha = 10\%$, pînă la $\alpha = 90\%$ se numește interval de viraj.

Curba care arată dependența dintre α și proprietatea soluției care interesează (pH, pM, E etc.) se numește curba caracteristică sau, simplu, caracteristica indicatorului. Intervalul de viraj va fi cuprins între $(pH)_{\alpha=10\%}$ și $(pH)_{\alpha=90\%}$ sau între $(pM)_{\alpha=10\%}$ și $(pM)_{\alpha=90\%}$ respectiv între $(E)_{\alpha=10\%}$ și $(E)_{\alpha=90\%}$ etc.

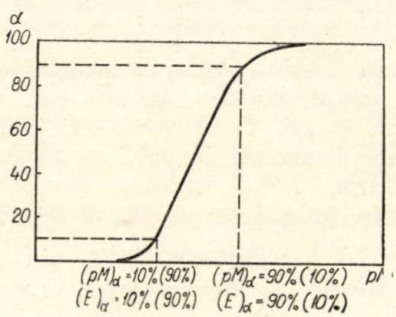


Fig. 1

Alegerea indicatorului în titrimetrie este nemijlocit legată de acest interval de viraj. Titrarea va fi cu atît mai exactă, cu cît schimbarea de culoare a indicatorului va avea loc mai aproape de punctul de echivalență. Cum în general ochiul sesizează schimbarea de culoare în interiorul intervalului de viraj, cunoașterea acestui interval prezintă în mod evident o mare importanță pentru chimistul analist.

În general, echilibrul $I + M \rightleftarrows MI$ care corespunde comportării indicatorului în soluție este influențat de o serie de factori ca: temperatura, forța ionică a soluției, constanta dielectrică a solventului, concentrația indicatorului etc. Toți acești factori, evident, au o influență și asupra intervalului de viraj al indicatorului. Cum s-a amintit deci, intervalul de viraj depinde de condițiile de lucru.

În fig. 2 se arată grafic importanța considerațiilor expuse în legătură cu alegerea indicatorului. Pentru a nu comite o eroare mai mare decît $\pm e\%$, indicatorul trebuie să-și schimbe culoarea între $(pM)_{(100-e)\%}$ și $(pM)_{(100+e)\%}$. Cu un cuvînt, pentru eroarea $\pm e\%$ intervalul de viraj al indicatorului ales trebuie să se afle între aceste două valori de pM, respectiv de potențial redox (fig. 2).

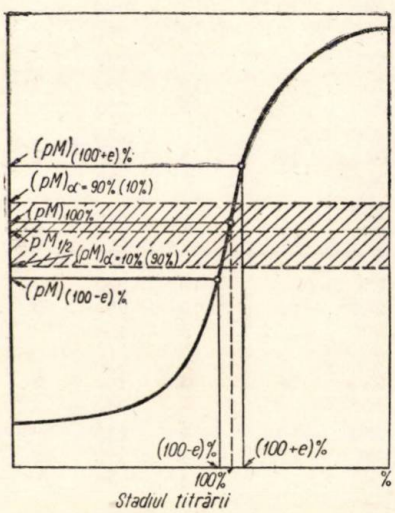


Fig. 2

În general, indicatorul se alege astfel încît pM corespunzător pentru $\alpha = 50\%$ (se notează $pM_{1/2}$) să fie egal cu pM la punctul de echivalență. În acest caz, desigur, nu se comite o eroare sistematică. Vor interveni numai erorile experimentale întîmplătoare concretizate prin ceea ce se numește precizia metodei (dispersia rezultatelor în jurul valorii medii) [1].

Pentru o serie de indicatori de pH și redox, intervalul de viraj a fost determinat și se găsește în publicațiile de specialitate. Pentru puțini indicatori de pH, intervalul de viraj a fost determinat în condiții diferite de temperatură, forță ionică a soluției, solvent etc. și deci se poate afirma că numai pentru puțini indicatori, intervalul de viraj a fost determinat în condiții de lucru concrete. Din acest motiv, determinarea acestui interval de viraj poate constitui o sarcină importantă a oricărui laborator de analize sau de cercetări.

După fixarea cadrului problemei, în cele ce urmează se va prezenta metodica de lucru pentru determina-

rea intervalului de viraj al indicatorilor, respectiv despre stabilirea curbei caracteristice a indicatorilor.

1. **Metoda spectrofotometrică** [2].

a) *Indicatori bicolori.* După această metodă se determină în lumină monocromatică coeficientul molar zecimal de extincție al celor două forme colorate ale indicatorului ε_1 și ε_2, precum și al amestecului celor două forme ε_a (coeficientul molar total de extincție). Coeficientul total de extincție ε_a va fi dat de suma coeficienților molari parțiali de extincție ai celor două forme ε_1 și ε_1, evident luînd în considerare proporția fiecăruia, α respectiv $1-\alpha$.

Vom putea deci scrie :

$$\varepsilon_2 = \alpha\varepsilon_1 + (1 - \alpha)\,\varepsilon_2$$

adică :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}.$$

Determinarea lui ε_1 și ε_2. Este necesar să aducem indicatorul în forma *1* (culoarea *1*) și în forma *2* (culoarea *2*). În acest scop se prepară o soluție de indicator de o anumită concentrație. Se ia un anumit volum din această soluție și cu ajutorul reactivului *M* se aduce în forma *1*. De exemplu, un indicator de *p*H se aduce cu un mic exces de HCl (cîteva picături) la forma *HI* (culoarea *1*).

Pentru a aduce indicatorul în forma I^- (culoarea *2*), unui anumit volum din soluția indicatorului i se adaugă o soluție de NaOH.

Pentru alți indicatori reactivi ai ionilor (complexometrici, alții utilizați în titrimetrie prin precipitare etc.) forma *1* va fi *I*, iar forma *2* va fi *MI*. Se ia un volum din soluția de indicator de concentrație cunoscută, căruia i se adaugă soluția reactivului *M* în mic exces. De exemplu, pentru eriocrom negru T, forma *1* va fi indicatorul în soluția tampon de $NH_4Cl + NH_4OH$ la *p*H ~ 10 (albastră). Forma *2* față de Mg^{2+} (roșie) va fi MgI^-, ce se obține prin adaosul a cîteva picături dintr-o soluție de $MgCl_2$ la soluția ce conține indicatorul ca atare.

Pentru indicatorul redox, forma *1* va fi indicatorul ca atare (în comerț), în stare redusă sau oxidată. Forma *2* se obține prin adaosul în mic exces al unui oxidant, respectiv al unui reducător în soluția formei *1*.

Oricum s-ar lucra, trebuie să se cunoască precis concentrația indicatorului.

Pentru determinarea coeficientului molar de extincție ε_1 respectiv ε_2, se pleacă de la relația fundamentală a spectroscopiei de absorbție :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon.c.d.}$$

care se poate pune și sub forma : $\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.\ c.d. =$ $= E$, respectiv $\varepsilon = \frac{E}{c.d}$ este coeficientul molar (zecimal) de extincție ; E — extincția (zecimală) sau densitatea optică și se calculează cu ajutorul formulei : $E = 2 - \log T$, în care T este transparența soluției exprimată în %; $T = 110 - A$, unde A este gradul de absorbție al soluției, exprimat în %; c este concentrația molară a indicatorului, iar d este grosimea stratului de soluție (lungimea tubului sau cuvei).

Pentru determinarea gradului de absorbție al soluției A în %, sau a puterii de transmisie T exprimată, de asemenea, în %, se poate folosi și un fotocolorimetru obișnuit, tip FEK-M sau tip Lange etc cu filtru.

Se recomandă ca filtrul folosit să aibă domeniul de transmisie cît mai îngust și cu regiunea din spectru unde ambele zone ale indicatorului au coeficientul molar de extincție diferit dar pe cît posibil cu valori cît mai mari.

Rezultatele vor fi suficient de precise dacă filtrul are o bandă de transmisie de 50 mμ.

În acest din urmă caz, pentru a ridica totuși precizia măsurătorilor, se va lucra numai prin metoda de nul prin compensarea fluxului luminos cu ajutorul diafragmei. Ca instrument de nul se recomandă un galvanometru (cu oglindă) cît mai sensibil și un vernier care să permită citirea zecimii de diviziune de pe tamburul aparatului.

Determinarea coeficientului molar total de extincție ε_a. Pentru determinarea coeficientului molar total de extincție ε_a la diferite grade de transformare a formei *1* în forma *2*, se prepară o soluție de indicator din forma *1*, care se împarte în mai multe porțiuni (10—15) de același volum. Fiecărei porțiuni i se adaugă din soluția reactivului *M*, sau din soluția de oxidant ori reducător (pentru indicatorii redox).

Este necesar să se cunoască concentrația totală a indicatorului și a reactivului *M* în fiecare porțiune, pentru a putea face reprezentarea grafică a curbei caracteristice α-*p*M (*E*).

În cazul indicatorilor redox, curba caracteristică va fi construită în funcție de potențial, deci vom avea curba α-*E*. În acest caz, va trebui deci să determinăm potențialul soluției (cu un montaj adecvat) după adaosul oxidantului, respectiv reducătorului, în cele 10—15 porțiuni de soluție de indicator (de același volum), în aceleași condiții ca și la titrarea în care se va folosi indicatorul respectiv. De exemplu, dacă dorim să determinăm intervalul de viraj al unui indicator folosit la titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$, atunci indicatorul se adaugă în soluția de sare feroasă. Se adaugă acum în prima porțiune din soluția indicatorului, soluția de bicromat în cantitate apropiată de cea calculată. În a doua porțiune de soluție de indicator se va adăuga un volum puțin mai mare din soluția de bicromat și tot așa, în continuare, în celelalte porțiuni. Obținem astfel o serie de 10—15 soluții de indicator cu gradul de transformare de la zero la unu.

Aproape de potențialul de schimbare a culorii, adaosul din soluția de oxidant ($Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+} etc) sau de reducător, se face cu o soluție cu mult mai diluată (10^{-2} *n*, 5.10^{-3} *n*) decît aceea folosită mai înainte [3].

În cazul indicatorilor redox, este foarte important ca în soluții să fie prezent, pe lîngă sistemul redox al reactivului cu care se titrează, și sistemul redox al formei care se titrează, deoarece comportarea indicatorului poate fi influențată și de acest din urmă sistem. Este de exemplu cazul difenilaminei la titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$ [4].

În cazul indicatorilor de *p*H, soluțiile de indicator cu diferite grade de transformare se vor obține numai cu ajutorul soluțiilor tampon. În acest scop, pentru indicatorii de *p*H se pornește de la 10—15 soluții tampon (de același volum), cu valori crescătoare sau descrescătoare de *p*H, în care se adaugă același volum din soluția indicatorului (apoasă, alcoolică etc.).

În seria de 10—15 soluții cu indicator, ultimelor două porțiuni li se adaugă atîta reactiv *M*, respectiv oxidant sau reducător, încît transformarea indicatorului să fie completă (extincția nu mai variază).

b) *Indicatori unicolori.* Pentru indicatorii unicolori și numai în cazul cînd se vor utiliza în soluție pe deplin incoloră, vom avea $\varepsilon_1 = 0$, respectiv $\varepsilon_2 = 0$, (evident pentru domeniul vizibil). În acest caz,

pentru $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_a = \alpha\varepsilon_2$ și $\alpha = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_2} = \frac{\frac{E_a}{c_a \cdot d_a}}{\frac{E_2}{c_2 \cdot d_2}}$.

Dacă se lucrează cu aceleaşi concentraţii molare şi cu aceleaşi cuve, vom avea :

$$\alpha = \frac{E_a}{E_2}$$

$$\text{Dacă } \varepsilon_2 = 0,\ \varepsilon_a = \alpha \cdot \varepsilon_1 \text{ şi } \alpha = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_1}$$

respectiv

$$\alpha = \frac{E_a}{E_1} .$$

Pentru indicatorii unicolori va trebui să preparăm evident numai forma *1*, respectiv numai forma prin adaosul de reactiv *M*, sau de oxidant ori reducător.

2. **Metoda colorimetrică** [2]

Se poate folosi numai pentru indicatorii unicolori. Principiul metodei se bazează pe compararea absorbţiei luminoase a unei serii de soluţii de indicatori cu diferite grade de transformare, la un colorimetru obişnuit, sau la un fotocolorimetru, faţă de o soluţie cu gradul de transformare *1*.

În acest scop, se prepară o soluţie de indicator în forma colorată, de concentraţie cunoscută *c*. Se prepară apoi o serie de 10—15 soluţii de indicator cu diferite grade de transformare în condiţiile arătate anterior (adaos de reactiv *M*, de oxidant sau de reducător, sau soluţii tampon pentru indicatorii de *p*H). Comparăm apoi la colorimetru sau la fotocolorimetru. În acest din urmă caz, folosim tot metoda de nul prin compensarea fluxului luminos şi, dacă este posibil, un vernier şi un galvanometru cît mai sensibil (ca instrument de nul).

Notăm cu *d* grosimea stratului de soluţie de indicator cu gradul de transformare *1*, care are aceeaşi absorbţie cu un strat de grosime *d'* din soluţia de indicator cu gradul de transformare α şi în care avem *M* în concentraţie cunoscută. În acest din urmă caz, vom putea scrie :

$$cd = \alpha cd', \text{ respectiv } \alpha = \frac{d}{d'} .$$

Comparăm toate cele 10—15 soluţii de indicator cu o soluţie cu $\alpha = 1$ şi vom putea trasa curba caracteristică corespunzătoare ; în fiecare soluţie cunoaştem [*M*], respectiv *E* (potenţialul).

La determinarea intervalului de viraj al indicatorilor redox unicolori prin metoda colorimetrică, în afară de măsurarea optică propriu-zisă, se va ţine seamă de toate consideraţiile expuse la metoda spectrofotometrică pentru indicatorii redox bicolori.

Indicatorii unicolori se pot folosi cu mult succes chiar fără a lua în considerare intervalul lor de viraj. În scopuri titrimetrice, pentru aceşti indicatori este important să cunoaştem valoarea *p*M ($M = H^+$, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc., *E*) la care apare sau dispare culoarea (ochiul sesizează mai uşor apariţia decît dispariţia culorii). Valoarea *p*M sau *E* de apariţie sau de dispariţie a culorii indicatorului se poate stabili şi vizual, în aceleaşi condiţii ca şi pe cale instrumentală.

Observaţii importante

1. Pentru ca rezultatele obţinute la determinarea intervalului de viraj al indicatorilor să poată fi riguros folosite în practica analitică, este necesar ca aceste determinări să aibă loc în aceleaşi condiţii ca şi în cazul folosirii indicatorului. Este deci util să se lucreze cu aceeaşi concentraţie de indicator, prezenţa acelorași substanţe în soluţie, aceeaşi temperatură, alcool, coloizi etc.

2. Odată cu determinarea intervalului de viraj pe cale spectrofotometrică se face şi observarea cu ochiul liber a schimbării de culoare. Se notează apoi valorile de *p*M, respectiv de *E*, între care ochiul sesizează schimbarea culorii. Intervalul de viraj astfel determinat se ia în considerare la alegerea indicatorului în titrimetrie.

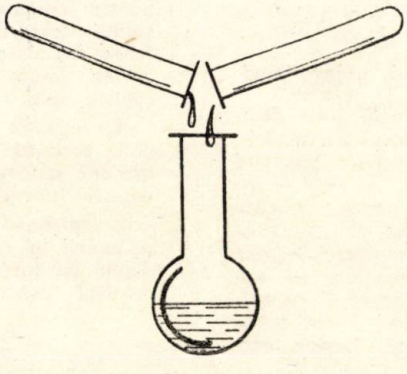
Determinarea pe cale vizuală a intervalului de viraj se repetă de 2—3 ori.

3. După efectuarea determinării intervalului de viraj prin oricare metodă, se deduce valoarea *p*M, respectiv *E*, pentru $\alpha = 50\%$. Această valoare se notează cu $pM_{1/2}$, respectiv $E_{1/2}$, şi se ia în considerare la alegerea indicatorului, astfel încît să fie cît mai aproape de valoarea la punctul de echivalenţă a pM [$(pM)_{100\%}$], respectiv a potenţialului E ($E_{100\%}$).

BIBLIOGRAFIE

1. Jouden W. J., Statistical Methods for Chemists, New-York, p. 10, 1955.
2. Jellinek K., Lehrbuch d. physik. Chemie, *IV*, Ed., 10 Lief. Stuttgart, p. 140, 1951.
3. Knop J., Z. anal. Chem., *85*, 265, 1931.
4. Liteanu C., Steau V., Studii şi cercetări ştiinţifice, Cluj, an. *IV*, nr. 3—4, 1953.

Lucrarea a fost prezentată la Conferinţa de spectroscopie din noiembrie 1957, Bucureşti.



CU PRIVIRE LA ANALIZA INDIRECTĂ

Nota I.: Interpretări noi ale analizei indirecte simple

Ing. A. Velniceriu

Stabilirea compoziției cantitative a unui amestec, fără a efectua separarea componenților sau a produșilor de transformare respectivi, se face prin calcul. Procedeul este cunoscut sub denumirea de analiza indirectă [1].

Metodele analizei indirecte au devenit clasice [1, 2, 3, 4], fiind aplicate în gravimetrie [5], volumetrie [6], analiza gazelor [1] și analiza organică funcțională [7].

Calculul indirect al componenților unui amestec binar [8] se face pe baza unei singure determinări de ion sau grupare comună sub forma unui sistem de două ecuații cu două necunoscute:

$$\begin{aligned} x + y &= a \\ mp\,x + nqy &= b \end{aligned} \qquad (1.1)$$

în care x și y reprezintă componenții amestecului binar, a — greutatea probei în grame, $m = \frac{M_b}{M_x}$ și $n = \frac{M_b}{M_y}$, M_b fiind greutatea echivalentă a ionului sau grupării comune de atomi b, determinată în ambii componenți, M_x și M_y greutățile moleculare respective ale componenților, p și q numărul echivalenților de b în M_x, respectiv M_y.

Stabilirea compoziției pe baza sistemului de ecuații (1.1) cu o singură determinare chimică constituie analiza indirectă simplă.

În cazul cînd stabilirea compoziției se face pe baza a două determinări de ioni sau grupări comune, fără separarea componenților, calculul indirect se face pe baza unui sistem similar, constituind analiza indirectă multiplă.

Analiza indirectă a fost generalizată de Fuchs [6], construindu-se ulterior, pe baza sistemului (1.1) tabele cu factori [9, 10] și grafice de calcul rapid [11, 12, 13].

Aplicarea acestei metode la diferite amestecuri se face cu mare precauțiune, deoarece în unele cazuri se obțin neconcordanțe sistematice.

Indicațiile date de Fuchs în aplicarea analizei indirecte, pentru ca diferențele între greutățile moleculare să fie maxime, iar proporția componenților apropiată de unitate, sînt vagi și total insuficiente.

Într-o notă preliminară [14] s-au expus primele rezultate cu privire la determinarea indirectă a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic.

În lucrarea de față se relevă un aspect important al analizei indirecte, dezvoltînd și generalizînd principiile expuse anterior [14].

Sistemul de ecuații (1.1) cu soluțiile x și y date de:

$$x = \frac{nqa - b}{nq - mp} \qquad y = \frac{b - mpa}{nq - mp} \,. \qquad (1.2)$$

reprezintă un sistem ideal care, aplicat în condiții practice de determinare, duce — după cum s-a arătat în unele cazuri — la rezultate eronate și nereproductibile. Se cunosc puține cazuri de analiză indirectă simplă unde se obțin rezultate reproductibile și exacte (citățm, de exemplu, analiza acidului sulfuric fumans [2]).

Ținînd seamă de erorile accidentale ce pot surveni în mersul unei analize indirecte, și anume eroarea de cîntărire Δ_a și eroarea absolută de determinare Δ_b, se obține următorul sistem corectat:

$$\begin{aligned} x + y &= a \pm \Delta_a \\ mpx + nqy &= b \pm \Delta_b \end{aligned} \qquad (1.3)$$

ale cărui soluții sînt respectiv:

$$\begin{aligned} x &= \frac{nq(a \pm \Delta_a) - (b \pm \Delta_b)}{nq - mp} \\ y &= \frac{(b \pm \Delta_b) - mp(a \pm \Delta_a)}{nq - mp} \end{aligned} \qquad (1.4)$$

Spre deosebire de sistemul (1.2), sistemul (1.3) este un sistem real, a cărui examinare va face posibilă explicarea neconcordanței rezultatelor obținute practic și a erorilor sistematice respective.

Considerînd un sistem de coordonate rectangulare ale cărui axe x și y reprezintă compoziția amestecului de a g și reprezentînd sistemul (1.1) prin dreptele MN pentru ecuația $x + y = a$ respectiv PQ pentru ecuația $mpx + nqy = b$, obținem la intersecția acestora punctul H a cărui abscisă OH' are valoarea lui x dat de (1.2), iar ordonata OH'' are valoarea lui y dată, de asemenea, de (1.2). (fig. 1—2).

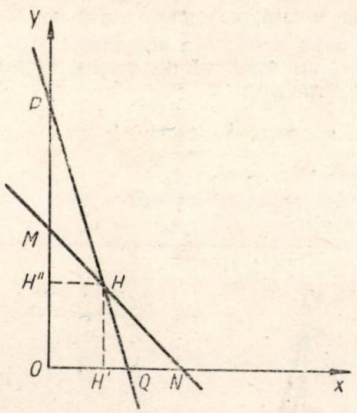


Fig. 1

În funcție de poziția dreptei $mpx + nqy = b$. avem $ON > OQ$ și $OM < OP$ sau $ON < OQ$ și $OM > OP$ după cum coeficientul unghiular al acestei drepte este mai mare sau mai mic ca unitatea:

$$\frac{nq}{b} \cdot \frac{b}{mp} = \frac{M_x}{M_y} \cdot \frac{p}{q} \gtrless 1.$$

La un raport mai mic ca unitatea avem:

$$\frac{M_x}{M_y} < \frac{p}{q} \qquad (1.5)$$

și deci $ON > OQ$ și $OM < OP$ (fig. 1).

La un raport mai mare ca unitatea avem:

$$\frac{M_x}{M_y} > \frac{p}{q} \qquad (1.6)$$

și deci $ON < OQ$ și $OM > OP$ (fig. 2).

În același plan de coordonate, ecuațiile sistemului (1.3) reprezintă fascicule de drepte. Astfel, ecuația $x+y=a\pm\triangle_a$ este fascicul de drepte limitat de dreapta $M'N'$ dată de :

$$x+y=a+\triangle_a$$

și de dreapta $M''\ N''$ dată de :

$$x+y=a-\triangle_a$$

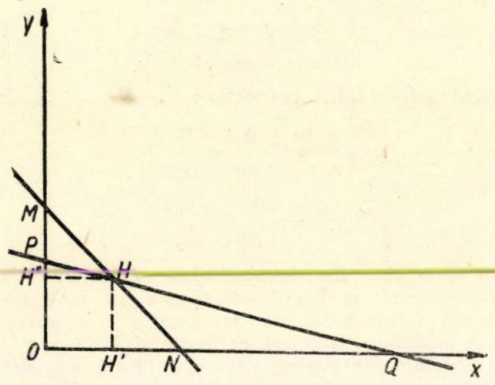


Fig. 2

Orice altă dreaptă paralelă cu dreptele limită și cuprinsă în fasciculul definit reprezintă erori de cîntărire cuprinse între $+\triangle_a$ și $-\triangle_a$. Dreapta paralelă cu dreptele limită, și care împarte fasciculul $x+y=\pm\triangle_a$, în alte două fascicule egale reprezintă ecuația ideală $x+y=a$ dată de MN.

Cea de a doua ecuație a sistemului (1.3) reprezintă, de asemenea, un fascicul de drepte avînd ca drepte limită, $P'Q'$ dată de :

$$mpx+nqy=b+\triangle_b$$

și $P''Q''$ dată de :

$$mpx+nqy=b-\triangle_b$$

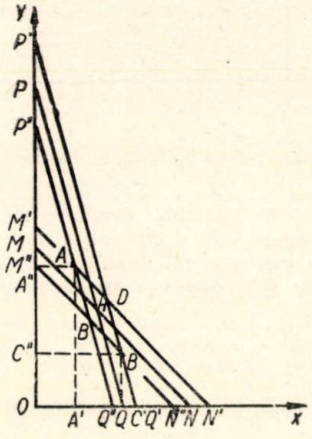


Fig. 3

Dreapta paralelă cu dreptele limită și care împarte fasciculul $mpx+nqy=b\pm\triangle_b$ în alte două fascicule egale este ecuația ideală $mpx+nqy=b$ dată de PQ.

Prin intersecția celor două fascicule date de sistemul (1.3) rezultă o rețea de paralelograme limitată de paralelogramul $ABCD$ cu centrul în punctul H, în cadrul căruia se află toate soluțiile posibile pentru x și y cu considerarea erorilor $\triangle_a$ și $\triangle_b$.

În acest sens paralelogramul limită $ABCD$ este paralelogramul erorilor critice (de exemplu fig. 3) pentru $\frac{M_x}{M_y}<\frac{p}{q}$.

Punctele A, B, C, și D sînt rezultate din intersecția a cîte două drepte limită din cele patru ale sistemului (1.3). Astfel, punctul A este dat de sistemul :

$$x+y=a+\triangle_a$$
$$mpx+nqy=b-\triangle_b$$

și reprezintă eroarea în plus la cîntărire și în minus la determinarea $+\triangle_a$ și $-\triangle_b$. Punctul B reprezintă $-\Delta_a$ și $-\Delta_b$, punctul C reprezintă $-\Delta_a$ și $+\Delta_b$ iar punctul D reprezintă $+\triangle_a$ și $-\triangle_b$. Erorile accidentale pot fi deci orientate în oricare din punctele A, B, C și D.

Abscisele OA' și OC' reprezintă valoarea minimă și maximă în funcție de erorile accidentale $\triangle_a$ și $\triangle_b$ pentru x ; de asemenea, ordonatele OC'' și OA'' sînt valorile minime și maxime pentru y.

După poziția fasciculului $mpx+nqy=b+\triangle_b$, paralelogramul erorilor critice poate fi situat în întregime în cadranul I (*fig. 3*), dar poate fi situat și în cadranul II sau IV (de exemplu, fig. 4 pentru cadranul II și $\frac{M_x}{M_y}<\frac{p}{q}$) și simultan în cadranul II și IV (de exemplu, fig. 5 pentru cadranul II și IV și $\frac{M_x}{M_y}<\frac{p}{q}$).

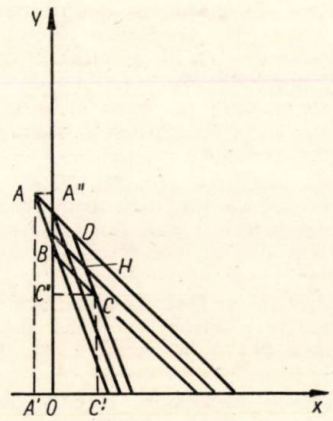


Fig. 4

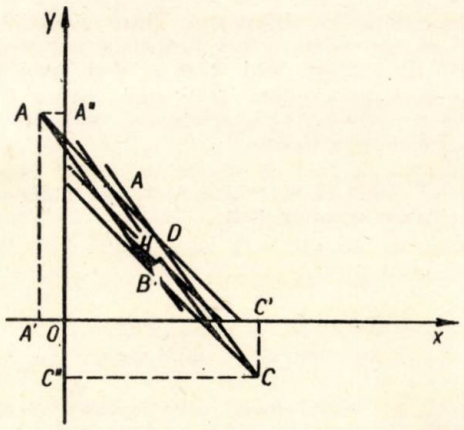


Fig. 5

În aceste cazuri, pentru erori $+\Delta_a$ și $-\Delta_b$ se vor calcula valori negative pentru componentul x, iar pentru $-\Delta_a$ și $+\Delta_b$ în cazul fig. 5 se vor calcula

valori negative şi pentru componentul y. Prin urmare, rezultatele negative care se obţin nu sînt datorite decît sensului erorilor accidentale $\triangle a$ şi $\triangle b$ şi din acest punct de vedere au o existenţă şi justificare reală.

Executînd un număr de n determinări ($n = 1, 2, 3, 4 \ldots$) indirecte asupra unui amestec binar este posibil a se obţine atît rezultate pozitive cît şi negative. Fiecare rezultat apare în cîte o reprezentare de tipul celor arătate ca fiind limitat de abscisele OA'_1, $OA'_2, \ldots OA'_1$ şi OC'_1, $OC'_2 \ldots OC'_n$, respectiv de ordonatele OA''_1. $OA''_2 \ldots OA''_n$ şi OC''_1, $OC''_2 \ldots OC''_n$.

Cu alte cuvinte, rezultatele pentru x se vor afla pe segmentele $\overline{A'_1\ C'_1}$, $\overline{A'_2\ C'_2} \ldots \overline{A'_n\ C'_n}$, iar cele pentru y pe segmentele $A''_1\ C''_1$, $A''_2\ C''_2 \ldots \overline{A''_n\ C''_n}$.

Considerînd o axă, reprezentînd numere reale pozitive şi negative cu semnificaţia $X\%$, fiecare punct de pe segmentele $\overline{A'_1\ C'_1}\ \overline{A'_2\ C'_2} \ldots \overline{A'_n\ C'_n}$ se află în corespondenţă biunivocă cu punctele axei $X\%$ prin intermediul multiplicării cu $\frac{100}{a_1}, \frac{100}{a_2} \ldots, \frac{100}{a_n}$ unde $a_1, a_2 \ldots a_n$ sînt probele respective ale analizelor.

$$x_1 \frac{100}{a_1} = X_1$$

$$x_2 \frac{100}{a_2} = X_2$$

$$\ldots\ldots\ldots$$

$$x_n \frac{100}{a_n} = X_n$$

Media aritmetică a valorilor $X_1, X_2 \ldots X_n$, atît pozitive cît şi negative, reprezintă pentru x valoarea cea mai apropiată de compoziţia reală a amestecului.

În mod similar, fiecare punct de pe segmentele $\overline{A''_1\ C''_1}$, $\overline{A''_2\ C''_2} \ldots \overline{A''_n\ C''_n}$ se află în corespondenţă biunivocă cu punctele unei axe de numere reale $Y\%$, iar media aritmetică respectivă reprezintă valoarea cea mai apropiată pentru y.

Astfel, pentru un amestec de 5,4% acid p-clorfenoxiacetic şi 94,6% acid 2,4-diclorfenoxiacetic, prin titrare s-au obţinut rezultatele :

$X\% =$	— 0,28	11,06	10,64	0,16
$Y\% =$	100,28	88,90	89,40	99,80

Media aritmetică a tuturor rezultatelor este :

$$X = \frac{-0{,}28 + 11{,}06 + 10{,}64 + 0{,}16}{4} = 5{,}4\%$$

$$Y = \frac{100{,}28 + 88{,}90 + 89{,}40 + 99{,}80}{4} = 94{,}6\%$$

În cazul eliminării grupului de rezultate ce conţine valori negative, obţinem :

$$X = \frac{11{,}06 + 10{,}64 + 0{,}16}{3} = 7{,}28\%$$

$$Y = \frac{88{,}90 + 89{,}40 + 99{,}80}{3} = 92{,}7\%$$

Dispersia mare a rezultatelor individuale nu este accidentală ci este corelată din punct de vedere teoretic, fiind condiţionată în ultimă instanţă de erorile Δ_a şi Δ_b. Astfel justificată din punct de vedere teoretic, participarea rezultatelor negative şi foarte disperse la media generală este o necesitate ce contribuie la obţinerea rezultatelor precise.

În lucrările ulterioare se vor stabili condiţiile de apariţie a rezultatelor negative ; se va efectua un calcul al erorilor şi se va studia statistica rezultatelor analizei indirecte.

BIBLIOGRAFIE

1. Treadwell F. P. şi Treadwell W. D., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Vol. *II*. Ed. II. Franz Deuticke, Wien, 1946.
2. Kolthoff I. M. şi Sandell E. B., Textbook of quantitative inorganic analysis, Ed. III, p. 290. Interscience Publishers. New-York, 1956.
3. Vogel A. I., A Textbook of quantitative inorganic analysis, Theory and Practice, Ed. II. Longmans, London, New-York, Toronto, 1953.
4. Alexeevski E. V., Golţ R. K. şi Musakin A. P., Analiza cantitativă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1955.
5. Macarovici Gh. C., Manual de chimie analitică cantitativă, Gravimetrie, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956.
6. Fuchs P., Ztschrift. f. analyt. Chem. *79* (1930) p. 417—51 ; ibid. 121 (1943) p. 243—46 ; Chemicker Ztg. *75* (1929) — p. 728 ; Angew. Chemie *54* (1941), p. 512—516.
7. Kolthoff I. M. şi Stenger V. A., Volumetric analysis, Vol. *II*, Ed. II. Interscience Publishers, New-York, 1947.
8. Fresenius C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Ed. VI., 1877, (Fuchs P., — Ztschrft. f. analyt. Chem. *79* (1930), p. 417.
9. Kuster F. W., Thiel A. şi Fischbeck K., Logaritmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker, de Gruyter, Berlin, 1955.
10. Neniţescu C. D. şi Ioan V., Manualul Inginerului Chimist vol. *I*. p. 939—944, Editura Tehnică, Bucureşti, 1951.
11. Fiekers B. A., J. Chem. Educ., *31*, p. 100—101, 1954.
12. Frehden O., Heller S., Revista de Chimie, 1, p. 50—52, 1957.
13. Laula I. D., Chem. Obzor *25*, p. 74—77, 1950, (C. A., 1950—p. 6 759).
14. Velniceriu A., Contribuţii la analiza acidului 2,4—diclorfenoxiacetic. (Materialele conferinţei naţionale a chim. anal. din R.P.R., vol. *III*. anexe, 1957).

ICECHIM
Secţia agrochimie

DETERMINAREA FOTOMETRICĂ A ALUMINIULUI CU ALIZARINĂ-S DIN SOLUȚIILE DE ALUMINAT DE SODIU

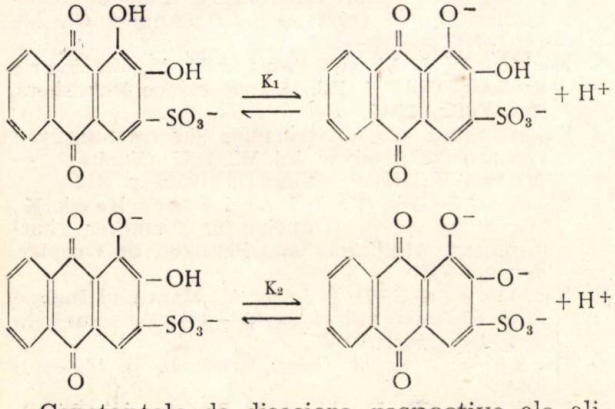
Chim. Seb. Apostolache

Metoda de determinare fotometrică a aluminiului cu ajutorul alizarinei-S prezintă avantajul de a da rezultate precise într-un timp rapid. S-au studiat limitele de concentrație în aluminiu ale soluțiilor de aluminat de sodiu, în care această metodă dă rezultate sigure și s-a stabilit că limita superioară a concentrației în aluminiu este de patru ori mai mare decît cea indicată în literatură.

I. Considerații teoretice

În prezența ionilor de aluminiu, alizarina-S formează un compus intracomplex, colorat în roșu purpur.

Alizarina-S sau 1,2-dioxiantrachinonă-3-sulfonat de sodiu este sarea de sodiu a acidului alizarin-sulfonic, un colorant galben care, în soluție apoasă, se poate disocia ca un acid bibazic;



Constantele de disociere respective ale alizarinei-S sînt $K_1=3.10^{-6}$; $K_2=3.10^{-10}$.

Compoziția alizaratului de aluminiu, în mediu de amestec tampon de acetat (*p*H = 4,2), corespunde formulei: $Al(OH)_2Aliz_2$. Constanta de disociere a acestui complex este 3.10^{-6}. Literatura indică următoarea metodă de analiză:

— Soluția analizată care conține între 0,005 și 0,05 mg Al într-un volum de circa 35 ml se introduce într-un balon cotat de 50 ml și se adaugă 6 ml soluție 0,03% de alizarină-S și 3 ml soluție acetat de sodiu. După un minut se adaugă 3 ml acid acetic. Soluția se aduce la semn, se agită, iar peste 5 min se măsoară intensitatea colorației. Se folosește un filtru de lumină cu domeniul de trecere de 500 mμ.

Sensibilitatea metodei este de 0,005 mg aluminiu în volum final de 50 ml.

Soluțiile necesare:

— Alizarină-S, soluție apoasă 0,03%.

— Soluție etalon de sare de aluminiu (1 ml conține 0,02 mg Al).

— Acetat de sodiu, soluție *n*.

— Acid acetic, soluție *n*.

Folosindu-se metoda indicată de literatură, la determinarea aluminiului din soluțiile concentrate de aluminat de sodiu a fost necesară în prealabil diluarea de 1/2 000, ceea ce mărește foarte mult eroarea de lucru. De aceea, s-au făcut diferite determinări practice spre a se găsi o metodă în care să nu fie necesară o diluție așa de mare a soluției concentrate de aluminat de sodiu.

II. Rezultate obținute

1) Folosindu-se metoda indicată de literatură, s-au obținut cu ajutorul fotometrului Pulfrich rezultatele menționate în tabela 1 și diagrama *1* din fig. 1, unde se indică mg Al la un volum final de 50 ml și *E*, extincția.

Tabela 1

mg Al	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14
E	0,19	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	0,44

S-au utilizat cuva de 10 mm și filtrul S-50.

După cum se vede din diagrama *1*, această metodă se aplică într-un domeniu de concentrație în aluminiu foarte mic.

Cînd concentrația în aluminiu depășește 0,04 mg la un volum final de 50 ml, atunci determinarea nu mai are sensibilitatea respectivă. Stoechiometric, pentru un mg aluminiu sînt necesare 24 mg alizarină-S. Conform acestei metode se adaugă 1,8 mg alizarină-S, ceea ce corespunde pentru 0,075 mg aluminiu.

2) În acest sens, s-a studiat influența variației concentrației în alizarina-S (menținîndu-se *p*H-ul soluției la 4,2, în mediu de amestec tampon de acetat), asupra curbelor de etalonare.

Varianta 1 ; s-au folosit : x mg aluminiu, 1 mg alizarină, 0,5 ml acetat de sodiu n şi 0,5 ml acid acetic n, în balon cotat de 50 ml. S-a determinat extincţia cu fotometrul în cuva de 10 mm, folosind filtrul S-50. S-au obţinut rezultatele menţionate în tabela 2 : se indică mg Al la un volum final de 50 ml şi E, extincţia (diagrama 2 din fig. 1).

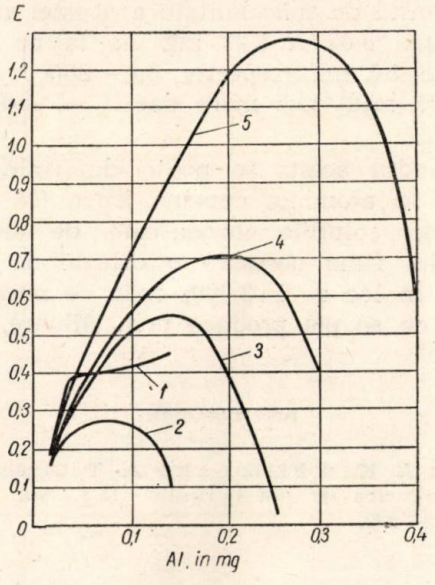


Fig. 1

Tabela 2

mg Al	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14
E	0,16	0,24	0,27	0,28	0,26	0,23	0,10

Studiind diagrama 2, se observă că se atinge un maxim al curbei de etalonare la o concentraţie de 0,08 mg Al. Stoechiometric, cantitatea de 1 mg alizarină corespunde la 0,04 mg aluminiu.

Varianta 2 ; s-au folosit : x mg aluminiu. 2 mg alizarină, 1 ml acetat de sodiu n şi 1 ml acid acetic n, în balon cotat de 50 ml. Determinarea extincţiei s-a făcut cu fotometrul în cuva de 10 mm, folosindu-se filtrul S-50

În tabela 3 sînt notate datele determinărilor, se indică mg Al la un volum final de 50 ml şi E, extincţia (diagrama 3 din fig. 1).

Tabela 3

mg Al	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26
E	0,21	0,29	0,38	0,46	0,52	0,55	0,56	0,54	0,49	0,36	0,27	0,12	0,00

Studiind diagrama 3, se observă că se atinge un maxim al curbei de etalonare la o concentraţie de 0,14 mg Al. Din calculul stoechiometric, cantitatea de 2 mg alizarină corespunde la 0,08 mg Al.

Varianta 3 ; s-au folosit : x mg aluminiu, 3 mg alizarină, 1,5 ml acetat de sodiu n/1 şi 1,5 ml acid acetic n/1, în balon cotat de 50 ml. S-a determinat fotometric extincţia, în cuva de 10 mm, folosindu-se filtrul S-50.

În tabela 4 sînt redate rezultatele obţinute ; se indică mg Al la un volum final de 50 ml şi E, extincţia (diagrama 4 din fig. 1).

Tabela 4

mg Al	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,14	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28	0,30
E	0,18	0,28	0,40	0,49	0,58	0,67	0,71	0,70	0,67	0,61	0,52	0,42

Studiind diagrama 4, se observă că maximul curbei de etalonare corespunde la o concentraţie de 0,20 mg Al. Din calculul stoechiometric, cantitatea de 3 mg alizarină corespunde la 0,12 mg aluminiu.

Varianta 4 ; s-au folosit : x mg aliminiu, 10 mg alizarină, 2 ml acetat de sodiu n şi 5 ml acid acetic n, în balon cotat de 50 ml. Determinarea extincţiei s-a făcut cu fotometrul în cuva de 10 mm, folosindu-se filtrul S-50.

În tabela 5 sînt redate rezultatele determinărilor ; se indică mg Al la un volum final de 50 ml şi E, extincţia (diagrama 5 din fig. 1).

Tabela 5

mg Al	0,02	0,04	0,10	0,20	0,30	0,40
E	0,16	0,34	0,70	1,20	1,28	0,64

Studiind diagrama 5 se observă că maximul curbei de etalonare corespunde la o concentraţie de 0,25 mg Al. Din calculul stoechiometric, cantitatea de 10 mg alizarină corespunde la 0,40 mg Al.

III. Concluzii

Din rezultatele menţionate mai sus se observă că extincţia creşte cu cantitatea de alizarină introdusă, ceea ce înseamnă că trebuie să se lucreze în prezenţa unui exces de reactiv. S-au folosit : 0,10 mg aluminiu, x mg alizarină, 3 ml acetat de sodiu n şi 3 ml acid acetic n în balon cotat de 50 ml. Determinarea extincţiei s-a făcut cu fotometrul în cuva de 10 mm, folosindu-se filtrul S-50.

În tabela 6 sînt redate rezultatele determinărilor; se indică mg alizarină folosite şi *E*, extincţia (fig. 2).

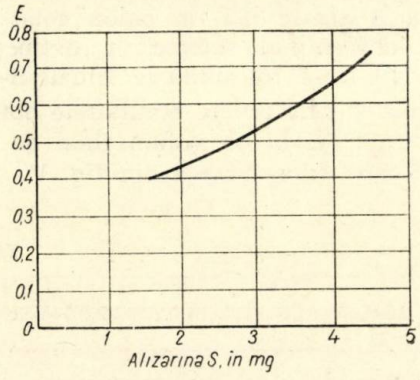


Fig. 2

Tabela 6

mg alizarină	1,8	3	4,5
E	0,41	0,52	0,73

Faptul că se obţin curbe de etalonare cu maxime înseamnă că peste o anumită concentraţie a ionilor de aluminiu reacţia decurge în sens invers, în defavoarea formării alizaratului de aluminiu, şi că reacţia dintre alizarină şi ionii de aluminiu este o reacţie reversibilă.

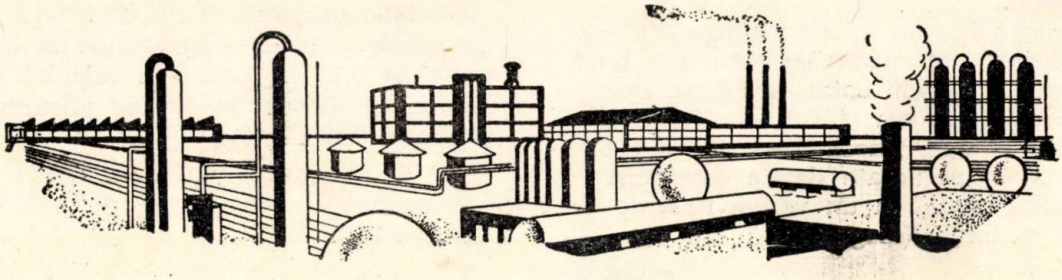
Practic, pentru determinarea aluminiului, se poate utiliza varianta 5, trasîndu-se o curbă de etalonare.

Domeniul de aplicabilitate a acestei variante este între 0,02 şi 0,20 mg Al la un volum final de 50 ml, respectiv 0,6—200 mg Al/l, adică cu mult mai mare decît cel indicat în literatură.

În modul acesta se poate determina conţinutul în aluminiu cuprins între 0,6 şi 200 mg/l din soluţiile concentrate de aluminat de sodiu, fiind necesară o diluţie de numai 1 : 500, în loc de 1 : 2 000, ceea ce micşorează erorile ce se pot produce prin diluare.

BIBLIOGRAFIE

Babko A. K. şi Pilipenko A. T., Analiza colorimetrică (tr. din l. rusă), I.D.T., vol. *II*, pag. 278—280.



UNELE PROBLEME DE ECHIPAMENT DE PROTECȚIE ÎN INDUSTRIA DERIVAȚILOR NITRO-AMINO-AROMATICI

Ing. Otilia Miclescu și dr. Hilda Davidson
Institutul de cercetări științifice pentru protecția muncii C.C.S.

Dată fiind acțiunea toxică a derivaților nitro-amino-aromatici și pericolul pe care îl prezintă pentru sănătatea muncitorilor care îi manipulează, în întreprinderile industriale respective se impun măsuri de protecție și de igienă a muncii. Pentru prevenirea intoxicațiilor profesionale pe care aceste substanțe le pot produce, măsurile tehnice de etanșeizare a utilajului și mecanizarea și automatizarea procesului de producție sînt cele mai eficace; aceste măsuri necesită însă, de cele mai multe ori, schimbări radicale ale procesului tehnologic sau chiar reconstruirea unor secții. Există și operațiuni la care aceste măsuri nu pot fi aplicate (lucrări în interiorul utilajelor industriale, curățarea cazanelor etc.); remedierea parțială prin măsuri de ventilație a unor deficiențe de sistem tehnologic nu duce în anumite cazuri la rezolvarea problemei. Există deci situații cînd se menține contactul direct între substanțele toxice și organismul muncitorilor care lucrează în industriile respective. Protecției sănătății acestor muncitori trebuie să i se acorde de aceea o atenție deosebită, punîndu-li-se la dispoziție echipament de protecție individual corespunzător, care să împiedice pătrunderea substanțelor în organism. Echipamentul de protecție este eficient numai în cazul în care alegerea, purtarea și întreținerea lui se fac ținînd seamă de caracteristicile substanțelor în cauză, în ceea ce privește căile de pătrundere în organism și modul în care acționează asupra organismului. Aceste caracteristici sînt determinate de structura chimică și proprietățile fizice ale derivaților respectivi.

Caracteristicile fizice ale acestor combinații sînt foarte variate: volatilitatea lor redusă este însă o proprietate comună și importantă, care determină în mare parte modul în care se produc intoxicațiile cu substanțele respective. Ele sînt fie lichide cu puncte de fierbere ridicate, cu o tensiune de vapori foarte scăzută, fie substanțe solide, cristalizate, capabile să formeze praf. Deosebit de importantă pentru protecția individuală este concluzia că principala cale de intoxicație cu derivați nitro-amino-aromatici este absorbția cutanată — chiar prin pielea intactă — a substanțelor sub formă lichidă, compușii respectivi dizolvînd lipoizii celulari. Volatilitatea redusă a acestor substanțe favorizează absorbția transcutanată, deoarece prelungește contactul între toxic și piele, mărindu-i astfel timpul de acțiune. Autorul sovietic Lazarev citează o experiență pe animale: după inspirarea de 1,2,4-dinitritoluen timp de șapte ore, acestea n-au prezentat fenomene vizibile de intoxicație; după opt ore însă de la badijonarea pielii cu 5 g din această substanță ele au sucombat. Se cunoaște un caz similar de intoxicație cu cloranilină, în care fenomenele toxice — respectiv hemoliza — au apărut numai la aplicarea substanței pe piele, fără să fie observate atunci cînd au fos expuse animalele la vapori saturați. Autorii maghiari Siza, Magosh, Ionda și Latzi au arătat experimental pe șobolani și iepuri, că nitrotoluolul, nitrobenzaldoxima, nitrobenzaldehida și nitrofenilserina se absorb ușor prin pielea integră; aplicînd aceste substanțe pe pielea animalelor autorii au constatat o methemoglobinemie îndelungată. Sînt, de asemenea, bine cunoscute cazurile de intoxicație a noilor născuți cu anilină, substanță care se găsește în cantitate mică în vopseaua ștampilelor aplicate pe rufe și care este absorbită prin piele.

Intoxicațiile cu acești compuși se produc mult mai frecvent în perioade de timp călduros și umed; Lazarev explică aceasta prin dilatarea vaselor sangvine a căror putere de absorbție cutanată crește astfel. Solovieva a constatat că intoxicațiile cu anilină sînt mai frecvente în perioada caldă a anului. Erlicher arată că pielea caldă și transpirată favorizează pătrunderea benzidinei, iar Schwartz a observat același lucru pentru nitrotoluen.

Substanțele citate pot avea și o acțiune locală iritantă asupra pielii și mucoaselor; astfel, dinitriclorbenzenul, dinitro- și trinitrofenolul și nitrobenzaldoxima produc diferite dermite și eczeme, iar nitro- și trinitronaftalina irită puternic conjunctiva. Smiriaghin și Sapiro (citați de Lazarev) arată cazul a 54 muncitoare care în timpul lucrului introduceau mîinile într-o soluție foarte diluată de dinitroclorbenzen; după o lună a apărut la ele o dermită intensă, care a provocat pierderea capacității de muncă pentru 8—21 și chiar mai multe zile.

Intoxicațiile cu derivați nitro-amino-aromatici sînt mai puțin frecvente pe cale respiratorie. Cazurile existente nu trebuie totuși neglijate. Avînd în vedere tensiunea scăzută de vapori a derivaților respectivi, intoxicațiile cu vapori sînt mai rare; calea respiratorie devine importantă pentru producerea intoxicațiilor în cazul compușilor care se prezintă sub formă de pulberi. Intoxicațiile cu vapori sînt mai frecvente cînd substanțele sînt încălzite. Se produc intoxicații pe cale respiratorie cu vapori de nitrobenzen, care se degajă în cantitate mare la încălzire, cu vapori și cu praf de dinitrobenzen, cu praf și cu vapori fierbinți de dinitrotoluen, cu praf, cu ceață și cu vapori de dinitrofenol, cu praf de trinitrofenol, cu vapori de nitrofenetol, cu vapori de anilină, cu praf și eventual cu vapori de parafenilendiamină sau cu fum de tetranitrometilanilină (tetril). În cazul anilinei, calea respiratorie de pătrundere a substanței în organism este importantă, întrucît aceasta emite vapori la temperatura obișnuită a încăperii de lucru.

Toate acestea arată că echipamentul de protecție individuală împotriva derivaților nitro-amino-aromatici trebuie să împiedice pătrunderea acestora în organism prin piele și respirație, formînd un obstacol între toxic și organismul muncitorului. Absorbția transcutanată constituind calea principală de intoxicație cu derivați nitro-amino-aromatici, protecția pielii reprezintă, din punct de vedere al echipamentului de protecție individuală, problema majoră. Pielea trebuie protejată pe toată suprafața ei, fiind necesare pentru aceasta haine, încălțăminte și mănuși.

Hainele de protecție au drept scop protejarea corpului muncitorului de lichidul și praful toxic, motiv pentru care ele trebuie confecționate din materiale adecvate și bine închise la gît, la mîneci și la piept. Safranova recomandă ca lucrătorii care muncesc cu prafuri cu acțiune toxică puternică să fie îmbrăcați într-un combinezon special, ermetic închis. Pentru protecția mîinilor, la anumite operații se poartă mănuși din cauciuc.

După o utilizare îndelungată aceste mănuşi produc macerarea pielii degetelor ; de aceea, ele trebuie scoase periodic, mîinile fiind pudrate cu talc sau unse cu pomadă de oxid de zinc. Sub mănuşile de cauciuc pot fi purtate mănuşi tricotate din bumbac (tip chirurgical) care ameliorează simţitor condiţiile de folosire. Pentru protecţia piciorului, muncitorul trebuie să poarte încălţăminte de cauciuc (cizme, galoşi etc.).

Există regiuni ale corpului mai expuse contactului cu substanţele toxice, haina de protecţie (salopetă sau combinezon) fiind insuficientă ; pentru protecţia antebraţelor — regiune pe care se pot scurge substanţe de pe mînă sau mănuşi — pot fi utilizate ca element protector suplimentar, mînecuţe din material plastic, uşoare şi comode la purtat. Condiţii asemănătoare de expunere sînt şi pentru regiunea anterioară a trunchiului (abdomen, torace) motiv pentru care se poartă şorţuri — confecţionate tot din material impermeabil pentru aceste substanţe (cauciuc, material plastic etc.). Unii autori arată că folosirea permanentă a unor asemenea echipamente (mănuşi, mînecuţe, şorţuri) din butilcauciuc poate reduce sub limitele periculoase expunerea muncitorilor la compuşi toxici — bineînţeles exceptînd cazurile neobişnuite. Flemming şi D'Alonzo consideră că nici un alt cauciuc nu are valoarea butilcauciucului în ceea ce priveşte impermeabilitatea la compuşii nitro-amino-aromatici. Echipamentul individual pentru protecţia pielii este completat de lenjeria de corp şi bonetă, cărora li se pot adăuga ochelari de protecţie cînd substanţele pot avea o acţiune nocivă asupra ochilor.

În timpul purtării, echipamentul de protecţie este expus murdăririi cu substanţele toxice respective ; umezindu-se sau absorbind vaporii, hainele devin la rîndul lor o sursă de intoxicaţie. Se cunosc cazuri de intoxicaţie prin udarea hainei de protecţie cu derivaţii respectivi.

Determinînd conţinutul de dietilparafenilen diaminsulfat în diferite medii, de exemplu în cazul utilizării acestuia ca revelator la peliculele de film colorat, Rozanov a găsit această substanţă pe pereţi, pe haine şi în apa care servise la spălatul mîinilor. Cercetările lui Erlicher au arătat că resorbţia prin piele a aminelor aromatice din îmbrăcămintea purtată este destul de mare.

Alegerea fibrei şi a contexturii hainelor de protecţie folosite în mediile cu derivaţi nitro-amino-aromatici este o problemă destul de importantă ; criteriile de bază sînt absorbţia specifică a fibrelor, aderenţa substanţelor toxice de textil şi permeabilitatea la praf sau vapori. De asemenea, se ţine seamă şi de acţiunea substanţelor chimice asupra fibrei, de posibilităţile de curăţare optimă, precum şi de asigurarea unor condiţii igienice satisfăcătoare (permeabilitatea la aer, la vapori de apă, conductibilitatea termică etc.). Întrucît literatura de specialitate nu cuprinde indicaţii pentru cazul special al derivaţilor nitro-amino-aromatici, vom încerca să facem unele consideraţii cu privire la alegerea hainelor de protecţie împotriva acestei categorii de substanţe. În mediile în care substanţele respective sînt manipulate sub formă de pulberi, poate fi utilizat combinezonul contra prafului executat dintr-o ţesătură deasă de bumbac realizată în urma unui studiu efectuat de Institutul de cercetări textile în colaborare cu Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii C. C. S. Datorită contexturii sale, cît şi modului de confecţionare, acest echipament, experimentat la cîteva locuri de muncă (printre care şi Uzinele 9 Mai) a prezentat rezultate mulţumitoare atît în ceea ce priveşte protecţia contra prafului, cît şi asigurarea unor condiţii igienice în ceea ce priveşte confortul.

Apare mai dificilă problema hainelor din postav (de lînă) utilizate ca protecţie împotrivă acizilor ; în unele faze ale fabricării derivaţilor nitro-amino-aromatici lucrul cu acizi concentraţi este inerent (nitrări, sulfonări, reduceri). Ţesăturile de lînă prezintă dezavantajul să se îmbibă uşor cu lichide, menţinînd astfel un contact mai îndelungat al toxicului cu pielea. Curăţarea lor şi în special îndepărtarea totală a toxicului din ţesătură este dificilă, atît din cauza proprietăţilor fibrei de lînă, cît şi a compactităţii ţesăturii. S-ar mai putea menţiona ca un dezavantaj al acestor haine faptul că, în anotimpul cald, ele favorizează transpiraţia, creînd o umiditate mărită a pielii, factor favorabil intoxicării cu nitro-amino-aromatice. Întrucît bumbacul nu poate fi folosit la manipularea acizilor apare necesitatea folosirii unor haine confecţionate din ţesături de fibre sintetice rezistente la acizi. Un asemenea tip de haină a fost realizat de către Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii C.C.S., în colaborare cu Institutul de cercetări textile şi experimentat la fabricarea acidului sulfuric, obţinîndu-se în cîteva uzine chimice (Combinatul chimic „Karl Marx", Uzinele chimice Turda) rezultate satisfăcătoare. Au fost folosite fibre din perclorură de vinil perfect stabile la acizi concentraţi ; materialul obţinut are aceeaşi greutate cu docul folosit în mod curent (circa 300 g/m^2). Dacă prin proprietăţile sale specifice fibra sintetică nu permite decît o absorbţie minimă de lichid, ceea ce creează premizele protecţiei împotriva acestor compuşi — în schimb ţesătura are un grad de permeabilitate relativ mărit. Această problemă ar putea fi rezolvată printr-o impregnare adecvată.

Problema curăţării hainelor şi lenjeriei care a venit în contact cu substanţe nitro-amino-aromatice se pune cu toată seriozitatea. Metodele şi perioadele de curăţare au fost relativ puţin cercetate. Erlicher a constatat că rufăria purtată la locul de muncă timp de o săptămînă de muncitorii unei fabrici de benzidină nu mai poate fi curăţată prin metodele obişnuite, ea conţinînd după spălare cantităţi destul de mari de amine aromatice. Numai schimbarea zilnică a îmbrăcăminţii are rezultate mulţumitoare, rufăria nemai conţinînd substanţe toxice.

Pentru ca echipamentul de protecţie acordat să-şi păstreze calităţile protectoare, el trebuie utilizat, întreţinut şi spălat în condiţii speciale şi strict igienice. După cum am văzut, spălarea simplă a hainelor de protecţie este puţin eficace. Hainele murdărite se spală cel mai bine cu nitro-derivaţii fenolului, ceea ce se explică probabil prin formarea fenolaţilor uşor solubili. Cea mai bună metodă pentru curăţarea hainelor este amenajarea unei camere speciale (Navroţki, Fradelin, Ploskin), în care hainele sînt supuse acţiunii vaporilor de apă fierbinţi sau amestecului de vapori cu aer. Rezultate întrucîtva inferioare au fost obţinute prin aplicarea acestei metode la curăţarea hainelor murdărite cu combinaţii mai puţin volatile, ca de exemplu dinitriclorbenzenul. În ceea ce priveşte mănuşile şi şorţurile muncitorilor, acestea trebuie spălate zilnic cu un solvent adecvat. Dată fiind marea varietate a derivaţilor nitro-amino-aromatici, cît şi contactul diferit de la caz la caz cu aceste toxice, există posibilitatea ca, printr-o urmărire atentă a gradului de murdărire a îmbrăcăminţii precum şi a eficienţei spălării, să fie găsite pentru fiecare loc de muncă metodele optime de spălare şi perioada indicată pentru schimbarea echipamentului. Cînd muncitorul şi-a udat echipamentul cu substanţe lichide aparţinînd acestui grup este recomandată imediata lui schimbare. Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii C.C.S. a propus ca în locurile de muncă unde se fabrică compuşi nitro-amino-aromatici cu acţiune cancerigenă (α- şi β-naftilamina, anilina, benzidina etc.) să se acorde în inventar echipament de protecţie (îmbrăcăminţe, lenjerie, încălţăminte, măşti etc.) în cantităţi care să dea posibilitatea spălării şi schimbării echipamentului ori de cîte este necesar.

Locurile unde se păstrează hainele de oraş trebuie bine izolate pentru a împiedica îmbibarea îmbrăcă-

minţii cu substanţe toxice. În acest scop, ceea ce este curat (hainele de oraş şi muncitorul spălat) trebuie să fie net despărţit de ceea ce este murdar (echipamentul de protecţie şi muncitorul venit de la locul de muncă).

Cînd se lucrează cu compuşi cancerigeni şi methemoglobinizanţi trebuie să existe vestiare separate pentru îmbrăcămintea de lucru şi pentru cea de stradă. După lucru, înainte de a îmbrăca hainele proprii, muncitorul va face baie. Scoaterea din întreprindere a echipamentului de protecţie este cu desăvîrşire interzisă. Este indicat ca baia să se găsească între cele două categorii de vestiare, circulaţia între ele făcîndu-se, la ieşirea din schimb, în sens unic. Disciplina muncitorilor în ceea ce priveşte respectarea regulilor de igienă este foarte importantă.

Experienţa a arătat că acolo unde condiţiile tehnice şi igienice privind echipamentul de protecţie individuală au fost respectate, numărul de intoxicaţii şi în general acţiunea nocivă a derivaţilor nitro-amino-aromatici asupra muncitorilor a scăzut apreciabil. Cercetările lui C o n e au arătat că în întreprinderile în care se manipula trinitrotoluen în condiţii igienice bune, muncitorii schimbîndu-şi zilnic îmbrăcămintea de protecţie şi făcînd duş după lucru, la examenele sîngelui efectuate timp de 6 luni a fost găsită doar la început o leucocitoză trecătoare cu o eozinofilie moderată, iar în rest nici o modificare sangvină importantă, cu toate că concentraţia de substanţă toxică în aer depăşea limita maximă admisă.

În cazul în care se lucrează într-o atmosferă care conţine cantităţi mari de praf sau vapori de nitro-amino-aromatice sau în cazul unor operaţiuni la care se produc emanaţii de vapori sau praf în cantităţi mari se impune protecţia individuală a căilor respiratorii prin utilizarea măştilor de protecţie filtrante sau izolante care împiedică pătrunderea prin respiraţie a toxicelor în organism. În cazul măştilor filtrante, filtrul va fi ales în funcţie de substanţa împotriva căreia trebuie asigurată protecţia căilor respiratorii. Poate fi astfel folosită o cagulă cu cartuş sau semicutie încărcată cu sorbant pentru vapori organici — cînd nu se lucrează decît cu vapori — sau o cagulă cu cartuş prevăzut cu filtru pentru aerosoli şi o încărcătură de cărbune activ, care reţine vaporii organici — tip MGF — în cazul prezenţei simultane a prafului şi vaporilor nocivi. În cazul prezenţei numai a prafului nociv va fi utilizată o mască cu filtre pentru aerosoli tip F P-45. Întrucît semimasca nu acoperă decît o parte a feţei, considerăm necesară atunci cînd temperatura mediului este mai ridicată şi există posibilitatea unei transpiraţii mai abundente care favorizează absorbţia prin piele a toxicului, folosirea unei cagule cu cartuş filtrant pentru aerosoli.

Folosirea măştilor izolante este indicată numai pentru intervenţii : curăţarea de rezervoare, conducte, remedierea unor avarii etc. În cazurile cînd concentraţiile de produşi toxici din aer sînt foarte mari (peste 2%) sau cînd există şi pericolul lipsei de oxigen (sub 17%) utilizarea acestor dispozitive este absolut obligatorie. Pot fi folosite diferite tipuri de măşti izolante : cu butelie de oxigen sau aer comprimat, cu tub flexibil şi aducţie de aer condiţionat, cu tub flexibil şi aspirare liberă a aerului. Dintre acestea, numai ultimul tip este în prezent fabricat la noi în ţară (mască izolantă M I-56). Alegerea tipului de mască este în funcţie de natura operaţiei care se efectuează şi de condiţiile obiective de lucru. Aparatele izolante cu butelie de oxigen sau aer comprimat, deşi oferă, pe o durată limitată, o totală independenţă faţă de mediu, au dezavantajul că sînt grele (5—13 kg) şi cer instructaje şi antrenamente speciale pentru însuşirea regulilor de folosire. Utilizarea lor este de aceea limitată la cazurile speciale de lichidare a unor avarii sau la intervenţii cu totul deosebite. În cazul în care există posibilitatea aspirării de la o distanţă mică (5—15 m) a unui aer lipsit de substanţe toxice, poate fi folosită masca izolantă cu tub flexibil, a cărei rezistenţă totală la inspiraţie nu depăşeşte 15 mm coloană de apă. În toate întreprinderile care posedă rezervoare sau depozite de substanţe nitro-amino-aromatice, este obligatorie existenţa a două-trei aparate izolante cu circuit închis (cu butelie de oxigen sau aer comprimat) care să servească exclusiv la remedierea unor avarii. Pe lîngă condiţiile obişnuite de întreţinere a dispozitivelor de protecţie a căilor respiratorii (schimbarea la timp a filtrelor, verificarea etanşeităţii supapelor etc.) există şi condiţii speciale de curăţare a acestora, mai ales a feţelor de mască, de substanţele nocive depuse. Deoarece solvenţii organici degradează cauciucul, părţile din cauciuc se şterg rapid cu tampoane îmbibate în tetraclorură de carbon sau alt solvent adecvat materialului respectiv, şi se spală cu apă şi săpun. Pentru ca măştile să fie utilizate şi întreţinute în condiţii bune, ar fi indicat ca în întreprinderile respective să fie înfiinţate puncte pentru verificarea şi curăţarea măştilor, lucru care poate fi realizat cu cheltuieli minime.

Dacă echipamentului de protecţie trebuie să i se acorde toată atenţia în cadrul lucrărilor curente din industria derivaţilor nitro-aromatici, importanţa lui devine şi mai evidentă în cazul intervenţiilor (reparaţii, curăţări de rezervoare, revizuiri de instalaţii) sau al lichidării avariilor. Expunerea muncitorilor la concentraţii mari de pulberi sau vapori toxici precum şi posibilitatea mărită de contact direct cu aceste substanţe cer echipamente speciale care să asigure o protecţie eficace.

După D é r o b e r t, este interzis muncitorilor să pătrundă în rezervoare care au conţinut anilină, dacă acestea n-au fost în prealabil curăţate cu vapori de apă ; muncitorul care intră într-un asemenea rezervor trebuie să fie prevăzut cu un aparat izolant cu circuit închis. O frînghie fixată la centura de siguranţă permite celui care-l supraveghează să-l scoată, în caz de accident, din atmosfera toxică.

N a v r o s k i şi c o l a b o r a t o r i i săi recomandă ca la repararea şi curăţarea aparaturii care a conţinut amino- şi nitroderivaţi aromatici să fie folosite haine de protecţie cu bazoane de cauciuc în regiunea genunchilor, a feselor şi a spatelui. Date fiind însă condiţiile severe în legătură cu eliminarea prin spălare a acestor substanţe, tipul de echipament combinat — textil şi cauciuc — ni se pare puţin indicat, întrucît aceste materiale se spală prin metode deosebite. Unii autori propun pentru munca în asemenea condiţii folosirea unui echipament cu aer condiţionat, impermeabil pînă la linia gîtului, prevăzut cu o cască alimentată cu aer şi o glugă care se integrează unitar în acoperirea capului şi a corpului. Urmărind eficacitatea unui asemenea costum, W e l h e s h o l d, L i n c h şi C h a r s k au constatat că prin purtarea lui au fost eliminate cianozele muncitorilor de la o unitate de distilare a cloranilinei.

În cazul intervenţiilor apare deci necesitatea completării echipamentului de protecţie obişnuit cu o îmbrăcăminte impermeabilă (în cazul lipsei unui echipament cu aer condiţionat, poate fi folosit un combinezon impermeabil, cauciucat în exterior), un aparat izolant pentru protecţia căilor respiratorii şi, dacă se impune, o centură de siguranţă.

Concluzii

Folosirea judicioasă a echipamentului de protecţie poate contribui, pe lîngă alte măsuri, la prevenirea îmbolnăvirilor profesionale ale celor care muncesc în industria compuşilor nitro-amino-aromatici.

Pentru aceasta sînt indicate următoarele :

1. Protejarea întregii suprafeţe a pielii prin haine de protecţie, mănuşi, încălţăminte, lenjerie etc. confecţionate din materiale corespunzătoare.

2. Protejarea căilor respiratorii prin măşti de protecţie contra vaporilor sau a prafului, adecvate condiţiilor de muncă.

3. Folosirea la intervenţii şi la remedierea avariilor a unor echipamente de protecţie speciale, în vederea izolării muncitorului de mediul ambiant.

4. Acordarea unei atenţii deosebite modului de întreţinere şi de spălare a echipamentului de protecţie ori de cîte ori este nevoie. O importanţă mare are schimbarea echipamentului de protecţie imediat ce a fost umezit cu substanţe toxice.

5. Respectarea riguroasă a condiţiilor de igienă de către muncitori.

Considerăm că inginerii şi tehnicienii din cercurile ASIT împreună cu SANEPID-urile, prin secţiile lor de igienă industrială şi laboratoarele de toxicologie, pot acorda un sprijin preţios întreprinderilor prin urmărirea atentă a felului cum se foloseşte şi se întreţine echipamentul de protecţie, prin indicaţiile concrete pe care le pot da, pentru stabilirea în fiecare loc de muncă a metodelor de curăţare şi întreţinere a echipamentului, precum şi a perioadelor de schimbare (spălare).

CRONICĂ

ALUMINIU ULTRAPUR

În Institutul Kalinin din U.R.S.S. a fost obţinut un aluminiu ultrapur, cu un conţinut de 99,9999999% Al, prin sublimare în vid. Acest aluminiu este mult mai moale şi mult mai plastic decît aluminiul obişnuit, avînd conductibilitate termică şi electrică, precum şi reflectanţă mai mare. Rezistenţa la acizi, baze şi la intemperii este, de asemenea, mărită. Cu ajutorul analizei spectrale s-a putut identifica, drept impuritate, un conţinut foarte redus de magneziu.

Aluminiul ultrapur a fost obţinut în laborator. Între timp a fost terminată şi construirea unei instalaţii semiindustriale.

NOI TIPURI DE COMPUŞI MACROMOLECULARI ORGANOFOSFORICI

Compuşii macromoleculari organofosforici formează două clase distincte, şi anume : cei care conţin atomi de fosfor în catenele laterale ale unei catene principale şi acei care conţin atomi de fosfor în catena principală. Pînă în prezent, a fost studiată mai mult prima clasă. Se crede însă că a doua clasă va livra compuşi macromoleculari care vor diferi fundamental de polimerii cunoscuţi pînă în prezent. Astfel, s-a preparat un număr de peste 50 de compuşi nesaturaţi, care au fost încercaţi pentru obţinerea polimerilor de adiţie. Între aceştia figurează compuşii alilici şi vinilici. Majoritatea acestor compuşi formează copolimeri cu alţi monomeri nesaturaţi, cum sînt : acetatul de vinil şi metacrilatul de metil.

S-a obţinut un polimer al dialil-fenil-fosfatului, transparent, avînd un indice de refracţie similar cu al sticlei, fiind şi greu inflamabil. Prin polimerizare în emulsie cu bromoform, dialil-fosfatul formează compuşi care sînt folosiţi la ignifugarea textilelor. Poli-trialil-fosfatul parţial hidrolizat are proprietăţile unui schimbător de ioni.

În diferite brevete a fost descrisă obţinerea răşinilor poliesterice neinflamabile, prin reacţia poliesterilor nesaturaţi, pe bază de polialchilen-maleat, cu dialchil-fosfiţi. Aceştia reesterifică uşor în prezenţa alcoxidelor de sodiu, poliesterii transformîndu-se în polialchilen-fosfiţi. Prin folosirea într-o proporţie de circa 5 mol % de dimetilfosfit la fabricarea terilenei, se formează un produs hidrofil.

Poliepoxidele obţinute din eteri glicidici şi difenilolpropan reacţionează cu acid fosforic, formînd compuşi care conţin în molecula lor fosfor, dar care sînt încă solubili şi fuzibili. La policondensarea acestor compuşi se obţin răşini neinflamabile şi flexibile, care pot servi la prepararea lacurilor şi vopselelor.

Răşinile fenol-formaldehidice şi aminoplastele pot fi, de asemenea, combinate cu acid fosforic, ele avînd stabilitate termică superioară răşinilor iniţiale.

Răşini interesante se pot obţine din clorurile fosfonitrilice $(PNCl_2)_n$. Clorura de tetrakis-hidroximetil-fosfoniu $P(CH_2OH)_4^+ Cl^-$ formează polimeri cu fenoli şi cu amide, ca de exemplu uree, melamină, diciandiamidă etc. şi cu compuşi similari, care pot fi folosiţi la finisarea neinflamabilă a textilelor, conţinînd pînă la 20% fosfor în moleculă.

Compuşii macromoleculari au fost obţinuţi prin încălzirea diclorurii de *p*-clorfenil-fosfoniu cu 1,2-difenil-etilenă. Au fost, de asemenea, obţinuţi polimerii liniari ai clorurilor fosfonitrilice, avînd formula generală $(PNCl_2)_n PCl_5$.

Polimerii conţinînd catene principale anorganice sînt poli-trialchil-siloxi-aluminiu-fosfaţii, poli-borofosfaţii şi fosfino-borinele.

CERCETĂRI ASUPRA APLICĂRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE PRIN FRUNZELE PLANTELOR

Pînă în prezent se cunosc puţine date asupra resorbirii îngrăşămintelor prin frunzele plantelor. S-a crezut, în general, că frunzele nu sînt permeabile decît pentru bioxid de carbon şi amoniac.

Absorbţia compuşilor chimici din soluţii poate fi controlată prin două metode, şi anume : fie prin stropirea sau scufundarea frunzelor tăiate, fie prin stropirea sau scufundarea frunzelor plantelor intacte cu o soluţie nutritivă, care conţine compuşi marcaţi cu elemente radioactive. A doua metodă corespunde mai mult condiţiilor naturale, însă experimentarea acestei metode este de durată mai lungă şi exactitatea suferă prin faptul că absorbţia prin rădăcină este necontrolabilă.

Încercările efectuate cu compuşii fosforului marcat au dovedit că aceştia sînt uşor resorbiţi prin frunze şi că aplicarea compuşilor de fosfor pe această cale este mult mai avantajoasă decît orice altă metodă de folosire a îngrăşămintelor. La fasole, resorbţia fosforului a fost de 25 ori mai mare prin frunze decît prin rădăcini, iar la tomate 95% din fosforul aplicat prin frunze a fost valorificat de plantă.

Azotul poate fi, de asemenea, aplicat ca îngrăşământ prin frunze, sub formă de soluţii diluate de compuşi organici (în special uree). Soluţia de uree împrăştiată cu ajutorul avioanelor a avut un efect deosebit de avantajos asupra formării clorofilei la plantele citrice şi la trestia de zahăr.

Rezultate bune au fost obţinute, de asemenea, la aplicarea microelementelor prin stropire. Compuşii organici ai fierului au fost mai bine toleraţi de plante decît cei anorganici, avînd un efect mai avantajos asupra clorozei.

Prin stropirea frunzelor cu soluţiile compuşilor de zinc, înaintea perioadei de creştere, s-au obţinut rezultate foarte bune.

În general, aplicarea microelementelor prin stropirea frunzelor are un efect de lungă durată, din cauza rămînerii acestora în tulpină şi în ramuri.

JURNAL DE CHIMIE ELECTROANALITICĂ

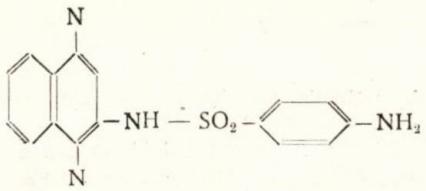
De curînd a apărut în editura Elsevier-Amsterdam, Jurnalul de Chimie Electroanalitică (Journal of Electroanalytical Chemistry) ca o completare la Jurnalul de cromatografie (Journal of Cromatography) care apare din 1958.

Ambele jurnale sînt de o mare importanţă pentru răspîndirea metodelor moderne de analiză chimică.

M Sterescu, N. Keim: **Dozarea polarografică a *p*-sulfonamidochinoxalinei**

p-Sulfonamido-chinoxalina, cu denumirea comercială de sulfachinoxalină sau *N* (2-chinoxalil) — sulfonilamidă, este folosită în medicina veterinară aviară, în coccidioza şi holera acută a găinilor.

Formula de structură a acestei substanţe este:



Pentru dozarea acestui produs, literatura de specialitate indică metode chimice, laborioase şi nespecifice. S-au efectuat încercări pentru stabilirea unei metode polarografice de dozare, deoarece s-a constatat că datorită prezenţei nucleului chinoxalinic, substanţa se electroreduce pe electrodul picător de mercur.

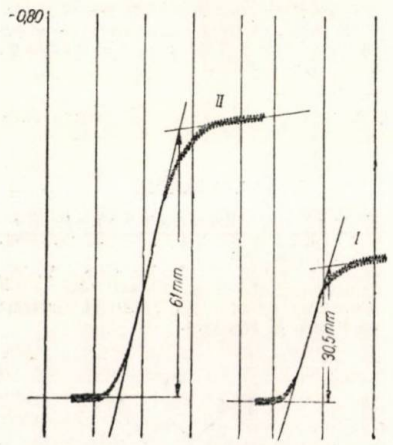


Fig. 1. Polarograma sulfochinoxalinei;
I — concentraţie 0,02%;
II — concentraţie 0,04%;
S = 1/50; acumulator 4 V; $T = 28°$.

În scopul obţinerii unor trepte nete, s-au experimentat diferite sisteme de soluţii tampon, variindu-se condiţiile de *p*H şi concentraţia; *p*H-ul optim la care are loc electroreducerea este cuprins între 8—10, iar concentraţia între 0,001—0,005 m. Deoarece substanţa se dizolvă greu în apă sau în soluţia de bază respectivă, s-a procedat astfel: 0,04 g sulfochinoxalină s-au dizolvat în 5 ml soluţie apoasă de acid clorhidric 15%. Această soluţie s-a adus la 10 ml cu soluţie tampon de NH_4Cl *M*-NH_4OH *M* (1 : 1). Ca supresor de maxime s-a folosit o soluţie de gelatină 1%. Înregistrarea s-a făcut de la —0,8 V—1,4 V, la un micropolarograf Heyrovsky (fig. 1).

Treptele polarografice obţinute verifică raportul Id/c, în limitele de concentraţie indicate; s-a verificat şi raportul $Id/h^{1/2}$, găsindu-se constant în limita concentraţiilor de lucru.

Potenţialul jumătate de treaptă, faţă de electrodul normal de calomel, la *p*H-uri cuprinse între 8—10, este de 1,03 V.

Eroarea metodei $\pm 1\%$.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice.

E. Ruckenstein: **Observaţii în legătură cu o metodă experimentală folosită pentru determinarea coeficientului de transfer de căldură lichid-particulă într-un strat fluidizat**

Într-o lucrare recentă [1] se determină, prin metoda folosită de Wamsley şi Johansen pentru fluidizarea cu gaze [2], coeficientul de transfer de căldură lichid-particulă într-un strat fluidizat cu apă. Metoda constă în a urmări, funcţie de timp, temperatura lichidului care părăseşte stratul fluidizat, temperatură care variază datorită cantităţii de căldură pe care o cedează particulele solide. Pentru calculul coeficientului de transfer de căldură se foloseşte în lucrarea [1] formula stabilită de Wamsley şi Johansen [2].

În această notă urmărim: *a)* să precizăm condiţiile de valabilitate a formulei lui Wamsley şi Johansen şi *b)* să stabilim ecuaţii valabile şi atunci cînd agentul de fluidizare este un lichid.

Remarcăm, în primul rînd, faptul că la baza formulei lui Wamsley şi Johansen stau următoarele două ipoteze simplificatoare (nemenţionate în [2]):

1. Cantitatea de căldură care se acumulează în fluidul care se găseşte în stratul fluidizat este neglijabilă în comparaţie cu cantitatea de căldură pe care o primesc (sau cedează) particulele solide.

2. Amestecarea axială în fluid este foarte intensă.

În legătură cu prima presupunere remarcăm că ea este valabilă dacă agentul de fluidizare este un gaz, dar ea nu mai este valabilă dacă agentul de fluidizare este un lichid. Să considerăm cazul unei fluidizări omogene şi să presupunem deocamdată că amestecarea axială în fluid este foarte intensă. Un bilanţ termic ne conduce în acest caz la sistemul de ecuaţii

$$Wc_s \frac{dT}{d\theta} = Gc\,(t_i - t) - \qquad (1)$$

$$- HS\,\varepsilon\,\gamma\,c \frac{dt}{d\theta} = A\,\alpha_p\,(t - T).$$

În cazul fluidizării cu gaze, termenul $HS\,\varepsilon\,\gamma\,c \dfrac{dt}{d\theta}$ este neglijabil în comparaţie cu $Wc_s \dfrac{dT}{d\theta}$, deoarece $HS\,\varepsilon\,\gamma\,c \ll Wc_s$. Dacă agentul de fluidizare este însă un lichid, $HS\,\varepsilon\,\gamma\,c$ poate fi chiar mai mare decît Wc_s. Într-adevăr, în unul din cazurile prezentate în [1] avem $H = 0{,}25$ m, $S = 53{,}4.10^{-4}$m, $\varepsilon = 0{,}68$, $\gamma = 10^3$ kg/m^3, $W = 1$ kg, $c = 1$ kcal/kg grad, $c_s = 0{,}18$ kcal/kg grad. De aci rezultă că $Wc_s \approx 0{,}18$ kcal/grad, în timp ce $HS\,\varepsilon\,\gamma\,c \approx 0{,}94$ kcal/grad. Prin urmare, formula lui Wamsley şi Johansen nu poate fi folosită dacă agentul de fluidizare este un lichid. Interpretarea rezultatelor experimentale trebuie făcută, în acest caz, pe baza sistemului de ecuaţii (1) a cărui soluţie este:

$$t - t_i = \frac{(T_0 - t_i) - (t - t_i)_{\theta=0}\left(1 + \dfrac{Gc}{A\alpha_p} + U_2 \dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{A\alpha_p}\right)}{\sqrt{1 + 2\dfrac{Gc}{A\alpha_p} + 2\dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{Wc_s} + \left(\dfrac{Gc}{A\alpha_p} - \dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{Wc_s}\right)^2}} \left(e^{U_1} - e^{U_2}\right) + (t - t_i)_{\theta=0}\, e^{U_2}$$

$$U_{1,2} = \frac{-\left(1 + \dfrac{Gc}{A\alpha_p} + \dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{Wc_s}\right) \pm \sqrt{1 + 2\dfrac{Gc}{A\alpha_p} + 2\dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{Wc_s} + \left(\dfrac{Gc}{A\alpha_p} - \dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{Wc_s}\right)^2}}{2\dfrac{HS\,\varepsilon\,\gamma\,c}{A\alpha_p}}$$

Să ne oprim și asupra presupunerii 2. Se consideră din ce în ce mai mult, în ultima vreme, că amestecarea axială în fluid nu este prea intensă. Dacă examinăm cazul extrem, cu amestecare axială neglijabilă, sistemul de ecuații (1) trebuie înlocuit prin sistemul de ecuații :

$$S\varepsilon\gamma c\frac{\partial t}{\partial\theta}+u_m Sc\gamma\frac{\partial t}{\partial x}=\alpha_p\frac{A}{H}(T-t)\ ;\qquad -Wc_s\frac{dT}{d\theta}=\alpha_p\frac{A}{H}\int_0^H(T-t)\,dx. \tag{2}$$

Un sistem de ecuații de această formă a fost soluționat, în mod aproximativ, de autor [3] în legătură cu o altă problemă. Urmînd exact aceeași cale, ajungem la rezultatul :

$$t_{x=H}-t_i=(T_0-t_i)\,e^{-\omega_1\frac{\alpha_p A}{S\varepsilon\gamma cH}\theta}\left(1-e^{(1-\omega_1)\frac{\alpha_p A}{u_m Sc_\gamma}}\right), \tag{3}$$

unde ω_1 este rădăcina reală diferită de 1 a ecuației transcendente :

$$\left(\frac{\alpha_p A}{u_m Sc\gamma}-\omega\frac{Wc_s}{S\varepsilon\gamma cH}\frac{\alpha_p A}{u_m Sc\gamma}\right)(1-\omega)^2=\frac{\alpha_p A}{u_m Sc\gamma}(1-\omega)+e^{-(1-\omega)\frac{\alpha_p A}{u_m Sc\gamma}}-1.$$

Folosind ecuația (3), am obținut pentru coeficientul de transfer de căldură, în cazul din [1] menționat mai sus, valoarea α_p =707, în timp ce formula lui Wamsley și Johansen conduce la valoarea α_p^* = 1 670 kcal/m²h grad. Ne-am folosit, în acest scop, și de expresia $\omega_1\frac{\alpha_p A}{S\varepsilon\gamma cH}=2\,060$, care se obține, pentru acest caz special, cu ajutorul rezultatelor experimentale din [1], și de valorile tot din [1] $u_m Sc\gamma$ = 398,6 kcal/h grad *).

Dacă amestecarea axială este luată în considerație, sistemul de ecuații (2) trebuie înlocuit prin sistemul de ecuații :

$$S\varepsilon\gamma c\frac{\partial t}{\partial\theta}+u_m Sc\gamma\frac{\partial t}{\partial x}=SE\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}+\alpha_p\frac{A}{H}(T-t)$$
$$-Wc_s\frac{dT}{d\theta}=\alpha_p\frac{A}{H}\int_0^H(T-t)\,dx. \tag{4}$$

Pentru o amestecare puțin intensă, termenul $SE\frac{\partial^2 t}{\partial x^2}$ poate fi evaluat cu ajutorul soluției sistemului de ecuații (2). Remarcăm că prin soluționarea sistemului de ecuații (4) este posibilă, cel puțin în principiu, determinarea simultană pe cale experimentală atît a lui α_p cît și a lui E. Vom reveni pe larg asupra acestor probleme într-o altă lucrare.

În concluzie menționăm :

a) formula lui Wamsley și Johansen nu poate fi folosită în cazul fluidizării cu lichid ;

b) în lucrare sînt propuse ecuații, care pot fi folosite atunci cînd agentul de fluidizare este un lichid, pentru cazurile extreme : amestecare axială neglijabilă și amestecare axială în fluid foarte intensă.

Institutul politehnic București.

NOTAȚII : A – suprafața particulelor solide ; c_s – căldura specifică a solidului ; E – coeficientul axial de amestecare ; H – înălțimea stratului fluidizat ; S – secțiunea coloanei ; t – temperatura fluidului ; t_i – temperatura fluidului la intrare ; T – temperatura particulelor solide ; T_0 – temperatura inițială a particulelor solide ; u_m – viteza medie a fluidului în tubul gol ; x – distanța la baza coloanei ; α_p – coeficientul de transfer de căldură fluid-particulă ; γ – greutatea specifică a fluidului ; ε – fracția de goluri ; θ – timpul.

*) Acesta este singurul caz pentru care se dau în [1] informații complete.

BIBLIOGRAFIE

1. Narshima Rao Sunkoari, Ramalingam Kaparthi, Chem. Eng. Sci. *12*, 165, 1960.
2. Wamsley W. E., Johansen L. M., Chem. Eng. Progress, *50*, 347, 1954.
3. Ruckenstein E., Studii și cercetări de fizică, *5*, 123, 1954.

N. Keim, M. Sterescu, C. Cristescu și P. Scarlete: **Studiul polarografic al unor derivați de uracil și azauracil**

S-a studiat comportarea polarografică a următorilor derivați de uracil și azauracil :

[U_2] = 2-metil-tio-4-hidroxi-5-fluor-1,3-pirimidină (2

[U_1]=2,4-dihidroxi-5-fluor-1,3-pirimidină (5-fluorumetil-tio-5-fluor-uracil).

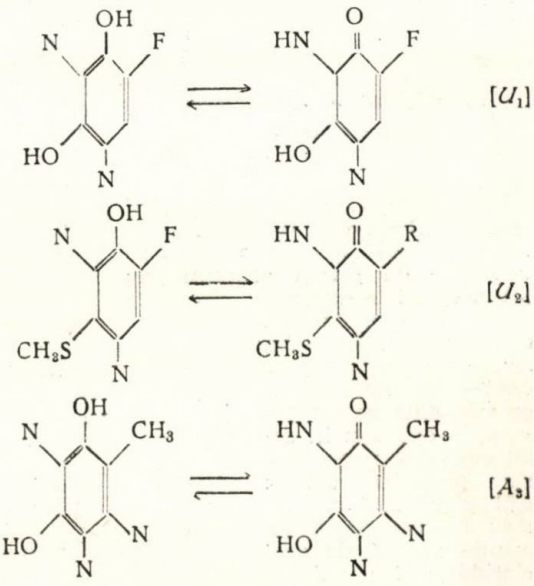
[A_1] = 3,5-dihidroxi-6-metil-1, 2, 4-triazină (6-azotimină).

În soluții hidroalcoolice (părți egale de alcool etilic și apă) de clorură de litiu, de *p*H 1—2 și la concentrații 0,01 molare, substanțele menționate se electroreduc la potențiale cuprinse între — 1,4 V și — 1,8 V.

Treptele obținute permit dozarea acestor substanțe în condiții bune. Rapoartele Id/c și $Id/h^{1/2}$ sînt constante în condițiile de lucru stabilite.

S-a observat că se obțin trepte corecte, numai la *p*H-uri acide. În aceste condiții are loc un echilibru de tipul lactamlactiminic, conform schemelor :

Echilibrul se deplasează spre forma lactiminică care se electroreduce pe electrodul picător de mercur.



Institutul de cercetări chimico-farmaceutice.

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie organică

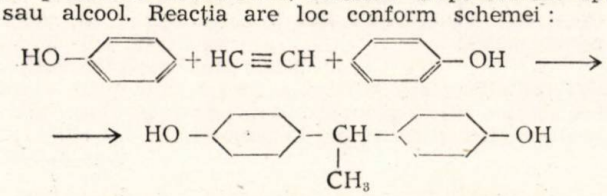
OXIDĂRI CATALITICE CU BIOXID DE SULF A fost constatat faptul surprinzător că bioxidul de sulf, care reacționează la oxidări catalitice în prezență de pentoxid de vanadiu în fază gazoasă ca inhibitor, poate servi, în anumite condiții, chiar ca sursă de oxigen.

Un amestec din toluen și bioxid de sulf, în proporție de 4 : 1, se transformă la 390—430°C, în prezența pentoxidului de vanadiu pe un suport de aluminiu, în acid benzoic. La 410°C randamentul raportat la toluen este de 78%, cu o conversie de 28%. În privința bioxidului de sulf, atît randamentul cît și conversia se cifrează la 95%. Timpul de contact este 5—10 s. Dialchil-benzenii pot fi, de asemenea, oxidați cu ajutorul bioxidului de sulf, rezultînd acizi ftalici. În cazul acestor din urmă compuși, prezența sau absența unui diluant are un efect hotărîtor asupra randamentului.

011—2—019

OBȚINEREA 4,4'-DIHIDROXI-DIFENIL-ALCANELOR 4,4'-Dihidroxi-difenilalcanele constituie o materie primă importantă pentru fabricarea policarbonaților. Această materie primă a fost obținută pînă în prezent din fenoli și aldehide sau cetone în prezența acizilor anorganici tari.

Cercetătorii sovietici au preparat 4,4'-dihidroxidifenilalcane prin alchilarea fenolului cu acetilenă, la presiunea atmosferică, folosind drept solvent apă sau alcool. Reacția are loc conform schemei :



Din fenol și acetilenă se obține 1,1-(4,4'-dihidroxi)-difeniletanol.

S-a putut obține un randament de 50% în soluție apoasă la presiunea normală. La o presiune de circa 20 at și la 110°C, folosind drept catalizator $H_3PO_4.BF_3$ sau oxid de mercur s-au obținut randamente de 65%.

011—2—020

Agrochimie

UN NOU REGULATOR DE CREȘTERE PENTRU PLANTE Compusul cvaternar de amoniu, clorura de 2-cloretil-trimetil-amoniu, are un efect contrar giberilinei, rezultînd plante cu tulpini scurte și groase. Se crede că și recolta poate fi mărită prin utilizarea acestui produs.

Noul produs poate fi ușor sintetizat din 1,2-diclor-etan și trimetilamină. 011—6—014

NOI FACTORI DE CREȘTERE Dintr-un soi de tutun american, care nu conține acid indolil-acetic, a fost izolat un amestec de alcooli primari superiori, care funcționează ca factori de creștere.

S-a observat, de asemenea, că octadecanolul și un amestec din alcooli saturați și nesaturați cu o singură legătură dublă, din seria C_{20}—C_{22}, au și ei un efect de creștere asupra plantelor. Esterii acestor alcooli au același efect. Alcoolii C_{16} și C_{17} sînt inactivi. 011—6—015

Chimie anorganică

O NOUĂ METODĂ DE OBȚINERE A CRISTALELOR ULTRAPURE DE SILICIU ȘI DE GERMANIU Cristale individuale de siliciu și de germaniu ultrapure pot fi obținute, fără folosirea creuzetelor de topire, prin arderea hidrurilor acestor elemente într-o atmosferă oxidantă, ca de exemplu clor. Hidrura gazoasă intră printr-o duză, cu mare viteză, în camera de reacție, unde este așezat un cristal deja format. Pe suprafața incandescentă a cristalului, atomii de siliciu sau germaniu sînt captați și încorporați în rețeaua spațială a cristalului. Cristalele sînt retrase din flacără pe măsura creșterii lor. Printr-un adaos de gaze inerte reacția poate fi modificată. 011—1—020

COLOANĂ CU REGLARE AUTOMATĂ PENTRU CONCENTRAREA ACIDULUI AZOTIC Se întrebuințează o coloană cu talere cu clopot. Acidul azotic diluat se injectează în mijlocul coloanei de distilare, iar acidul sulfuric concentrat se introduce cu 3—5 talere mai sus. În partea inferioară a coloanei se introduce aburul supraîncălzit. Se formează un amestec ternar, din care distilă acidul azotic din cauza căldurii degajate la amestecarea acidului sulfuric cu apă.

Se reglează automat temperatura zonei de distilare, partea inferioară a coloanei, consumul aburului supraîncălzit, injectarea acidului azotic și temperatura gazelor nitroase.

Prin introducerea reglării automate a coloanei s-au putut elimina în cea mai mare parte oscilațiile în concentrația acidului azotic, rezultat la un conținut minim de oxizi de azot.

Noua metodă este mai economică și mai sigură din punctul de vedere al protecției muncii. 011—1—021

DEMINERALIZAREA APELOR SALINE PRIN CONGELARE ÎN ZONE S-au efectuat încercări în vederea determinării rentabilității demineralizării apelor saline cu ajutorul metodei de congelare în zone. S-a ajuns la concluzia că acest procedeu poate să aibă o aplicare industrială.

Separarea sărurilor depinde de mai mulţi factori, ca de exemplu viteza de congelare, concentraţia soluţiei, agitarea etc. Dintr-o soluţie de 3 g/l săruri, prin congelare în zone în două faze, cu o viteză de curgere de 2,5 cm/h, s-a putut elimina mai mult de 99,9% din sărurile dizolvate. Soluţiile avînd concentraţii de 30 g şi peste 30 g/l săruri, ceea ce corespunde concentraţiei apei de mare, viteza de curgere trebuie să fie redusă la circa 3,75 mm/h.

Pe baza calculului economic se apreciază că preţul de cost al demineralizării prin congelare în zone nu va fi mai ridicat decît la alte procedee în curs de elaborare.

Ca agent de răcire s-a întrebuinţat în laborator un amestec de gheaţă uscată şi tricloretilenă. Dintre şapte variante încercate au fost alese două, în vederea realizării pe scară industrială.

011—1—022

O NOUĂ METODĂ DE EXTRACŢIE A ZINCULUI A fost pusă la punct în laborator o nouă metodă de extracţie a zincului din minereuri sulfuroase, prin leşiere oxidativă, la temperaturi joase. Se formează sulfat de zinc şi sulf elementar. Randamentul în zinc se cifrează la 95—99%. După filtrarea de sulfat de zinc, soluţia poate fi prelucrată prin electroliză. Prezenţa fierului nu deranjează procesul de prelucrare. Metoda poate fi aplicată şi în cazul sulfurilor complexe, ca de exemplu plumb-zinc sau plumb-zinc-cupru.

Faţă de metoda de prelucrare prin prăjire, noul procedeu are avantajul că nu este nevoie de nici o încălzire şi că nu rezultă gaze şi fumuri nocive.

011—1—023

Macromolecule

STABILIZAREA SOLUŢIILOR DE NITRIL POLIACRILIC Soluţiile de polimeri nitrilacrilici sau de copolimeri se stabilizează faţă de acţiunea căldurii prin adaosuri de 0,1—2% stiren, raportat la greutatea polimerului.

Efectul stirenului se explică prin blocarea acidului cianhidric :

$$C_6H_5 - CH=CH_2 + HCN \longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CN$$

011—4—016

POLIAMIDE CU CATENE LATERALE NESATURATE La reacţia undecenaminei cu acidul bromoundecanoic rezultă aminoacidul corespunzător :

$$CH_2=CH-(CH_2)_9-NH_2 + Br-(CH_2)_{10}-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2=CH-(CH_2)_9-NH-(CH_2)_{10}-COOH$$

Prin încălzire la 210°C în atmosferă de azot, se produce policondensarea cu formarea poliamidei respective :

$$n\left[\begin{array}{l} HN-(CH_2)_{10}-CO_2H \\ | \\ (CH_2)_9-CH=CH_2 \end{array}\right] \longrightarrow$$

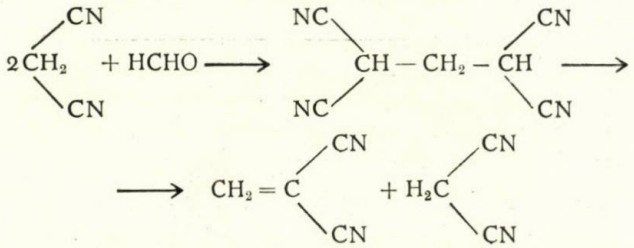
$$\longrightarrow H-\left[\begin{array}{l} -N-(CH_2)_{10}-CO- \\ | \\ (CH_2)_9-CH=CH_2 \end{array}\right]-OH + (n-1)H_2O$$

Formarea exclusivă a poliamidelor liniare cu catene laterale etilenice permite posibilitatea unor reacţii pe dublă legătură, care conduc la poliamide sau copoliamide grefate cu caracteristici prezentînd un interes major.

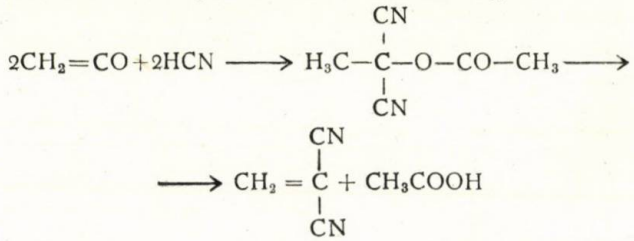
011—4—017

DIFERITE METODE PENTRU OBŢINEREA DINITRILILOR NESATURAŢI ALIFATICI Datorită faptului că 1,1-dician-etilena stă la baza noii fibre sintetice Darlan (Darvan), sinteza industrială a dinitrililor nesaturaţi alifatici a căpătat o importanţă deosebită.

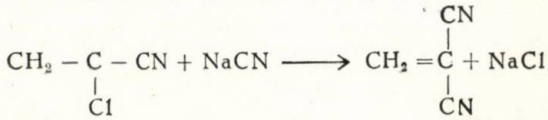
Metoda cea mai veche de obţinere a acestor produşi se bazează pe condensarea dinitrilului malonic cu formaldehida. În prezenţa acidului sulfuric, randamentul de formare al 1, 1, 3, 3-tetracianpropanului este de 34%. Acesta se descompune pirolitic la 150°C.



O metodă mai recentă se bazează pe reacţia cetenei cu acidul cianhidric. În prezenţă de dietilanilină se obţine un randament de acetodicianetilenă de 92%, care împreună cu clorura de zinc se descompune la 600°C în dinitril, cu un randament de 67%.



Metoda cea mai economică constă în tratarea în soluţie apoasă, la 7—9°C, a nitrilului α-clor-acrilic cu cianură de sodiu, efectuînd reacţia :



011—4—018

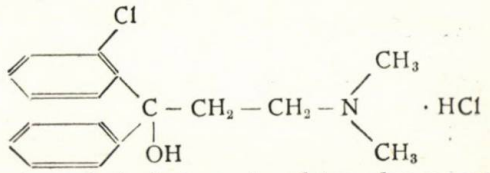
FIBRE POLINITRILACRILICE CU ADAOSURI DE BENTONITĂ La polimerizarea nitrilului acrilic se adaugă bentonită (10—25%). Polimerul conţine bentonită fin dispersată şi fibrele care rezultă prin filare din soluţie sînt caracterizate printr-o afinitate tinctorială mărită şi rezistenţă la temperaturi mai ridicate.

011—4—019

Biochimie şi medicamente

UN NOU ANTITUSIV

Dintre medicamentele antitusive din clasa benzhidrolului, 1-*o*-clorfenil-1-fenil-3-dimetilaminopropanol-clorhidratul, cunoscut şi sub numele de Detigon, a căpătat o utilizare din ce în ce mai largă în ultimul timp.



El are acelaşi efect ca şi codeina, dar nu prezintă efectele secundare ale acesteia şi nu dă obişnuinţă.

011—5—011

Ştiri din U.R.S.S.

Un grup de cercetători sovietici a elaborat un nou procedeu pentru obţinerea acetaldehidei necesară industriei polimerilor. Drept catalizator, în locul sărurilor de mercur, noul procedeu foloseşte săruri de cupru mai ieftine şi mai puţin toxice, obţinîndu-se randamente cantitative la temperaturi ce nu depăşesc 80°C. Noul procedeu a fost experimentat şi la uzina de cauciuc sintetic din Erevan, cu rezultate foarte bune.

*

Pentru a îndeplini sarcinile prevăzute în planul şeptenal în domeniul industriei chimice de bază, Institutul pentru proiectarea întreprinderilor industriei chimice a elaborat un plan pentru lărgirea şi reconstruirea uzinelor existente, care necesită investiţii de peste 7 miliarde de ruble. Aceste investiţii vor asigura o producţie de 35 milioane tone îngrăşăminte minerale în anul 1965, faţă de 12,9 milioane tone în anul 1959.

În cadrul acestui plan combinatul de la Voskresensk a fost reconstruit cu o jumătate din investiţia necesară construirii unui combinat nou cu aceeaşi capacitate. Prin reconstruire producţia de îngrăşăminte cu fosfor şi bor s-a dublat, iar productivitatea muncii a înregistrat o creştere de 75—80%.

*

În sudul Kirghiziei, în munţii Fergana, se dezvoltă o nouă regiune industrială cuprinzînd întreprinderi de mase plastice şi fibre sintetice, pe baza zăcămintelor de gaze naturale recent descoperite.

*

Combinatul de sulfaţi ce se construieşte pe malul lacului Kuciuk din depresiunea vest-siberiană va fi cea mai mare unitate producătoare de sulfat de sodiu din U.R.S.S., dispunînd de o capacitate de producţie dublă faţă de combinatul din golful Karabogaz, care este în prezent cea mai mare unitate producătoare de sulfaţi din Uniunea Sovietică.

*

La Stavropol, pe cursul mijlociu al Volgăi, se construieşte cea mai mare uzină de cauciuc sintetic din Europa, folosind ca materie primă gazele petrolifere. Această uzină va fi alimentată cu energie electrică de la hidrocentrala „V. I. Lenin", care produce anual peste 10 miliarde kWh.

*

În nord-estul Kazahstanului, pe malul drept al fluviului Irtiş se construieşte una din cele mai mari uzine de aluminiu din Uniunea Sovietică. Ca materii prime se vor folosi zăcămintele de bauxită din Turgai — regiunea Kustanai — şi de calcar din regiunea Pavlodar. Uzina va folosi un nou proces tehnologic elaborat de oamenii de ştiinţă sovietici, mult mai economic decît cele folosite pînă acum. Această unitate, care va fi în întregime automatizată, va fi pusă în funcţiune în anul 1962.

*

Pe baza unui procedeu termochimic de desărare a apei de mare, la Baku s-a proiectat o instalaţie de alimentare a termocentralelor, cu o capacitate de 12 mii m^3 apă de mare pe zi.

*

Introducerea gazelor naturale în 36 de furnale şi 33 de cuptoare Martin din Ucraina va permite ca în acest an să se economisească aproximativ 1 milion tone de cocs şi să se elaboreze în plus circa 200 mii tone de fontă.

*

Chimiştii estonieni de la combinatul Kivioli au pus la punct procesul de obţinere a unui nou detergent, folosind ca materie primă uleiul de şist. Noul detergent este superior calitativ săpunului, el spumînd chiar la temperaturi joase, ceea ce permite utilizarea lui la spălarea articolelor de mătase artificială, cu bune rezultate.

Ştiri din R. P. Ungară

Industria de mase plastice a cărei dezvoltare a început acum 10 ani atinge anul acesta o producţie de 8 mii tone. În anul 1965 producţia de mase plastice a R. P. Ungare va atinge 4 kg/cap de locuitor. În prezent, ponderea cea mai mare o au răşinile policondensate de tipul bachelitei. În anul 1965, 60% din producţia de mase plastice va fi constituită din polietilenă, clorură de polivinil şi alte produse termoplastice. În acest scop, în timpul celui de-al doilea plan cincinal se va construi în nordul Ungariei, la Berente, în apro-

piere de combinatul chimic de la Borşad, o uzină de clorură de polivinil cu o capacitate anuală de 16 mii tone şi o uzină de clor. Începînd din anul 1963 noua uzină va intra în producţie cu o primă linie tehnologică de 6 mii t/an clorură de polivinil. Pentru asigurarea producţiei de polietilenă la Tisapalkonya se va construi o uzină cu o capacitate anuală de 10 mii tone. Această uzină care se va construi cu proiecte şi utilaj livrat din U.R.S.S. va atinge capacitatea proiectată în anul 1966. În anul 1965 producţia de răşini termorigide va atinge 16 mii tone.

*

Industria chimică maghiară va produce anul acesta aproximativ un milion t de îngrăşăminte chimice din care circa două treimi sînt îngrăşăminte azotoase; totodată va fi pusă în funcţiune o instalaţie de cracare construită în cadrul noii rafinării de petrol de Szoeny, care dispune de o capacitate de prelucrare de un milion t/an.

În partea de sud a Budapestei se construieşte o a doua rafinărie de ţiţei cu o capacitate de prelucrare asemănătoare celei de la Szoeny, care în afara instalaţiilor de mai sus va dispune şi de un bloc de ulei.

Industria de prelucrare a ţiţeiului sporeşte în cursul septenalului de 2,3 ori. Prin construirea de noi rafinării şi modernizarea şi mărirea capacităţii de prelucrare a rafinăriilor existente, capacitatea de producţie a instalaţiilor de cracare catalitică creşte de 4,3 ori, iar cea a instalaţiilor de reformare catalitică de circa 18 ori.

În ceea ce priveşte îmbunătăţirea calităţii produselor petrolifere, producţia de benzină auto cu indice octanic ridicat este în continuă creştere, în detrimentul benzinelor cu indice octanic scăzut. Astfel, în timp ce în 1958 procentul de benzine cu indice octanic între 56 şi 60 a reprezentat 27% din întreaga producţie, în anul 1959 acesta a scăzut la 20,1% urmînd ca în 1960 să scadă la 5%. În schimb, benzina cu indice octanic 66 a crescut în 1959 la 75,2% din întreaga producţie de benzină, urmînd ca pînă la sfîrşitul septenalului benzina cu indice octanic 72 sau mai mare să reprezinte peste 40% din întreaga producţie de benzină auto.

Ştiri din R. P. Bulgaria

Industria de medicamente a R. P. Bulgaria produce în momentul de faţă peste 1 500 de tipuri de medicamente, printre care antibioticele ocupă un loc important. Uzina de antibiotice, construită cu ajutorul Uniunii Sovietice în apropiere de oraşul Razgrac, a fost iniţial prevăzută pentru a produce numai penicilină. În momentul de faţă, în afară de penicilină se produce diomicină, tetraciclină şi streptomicină, iar în curînd va începe producţia de eritromicină şi micerină.

Dintre medicamentele mai importante realizate în institutele bulgare de cercetări ştiinţifice, menţionăm: nuclevazanul pentru tratamentul hipertensiunii arteriale, precum şi mivalina, obţinută de savantul bulgar dr. Paşkov, care dă rezultate excelente în tratamentul sechelelor poliomielitei.

Ştiri din R. D. Germană

În prezent, R. D. Germană ocupă locul al doilea din lume în ceea ce priveşte producţia industriei chimice calculată pe cap de locuitor. R. D. Germană exportă acum în diferite ţări peste 2 500 produse ale industriei chimice. În anii care urmează, industria chimică va cunoaşte o dezvoltare şi mai accelerată. Anul acesta vor intra în funcţiune uzina de la Koswig, cu o capacitate de producţie anuală de 100 000 t acid sulfuric, o uzină pentru fabricarea clorului, a sodei caustice şi a nitrilului acrilic în cadrul combinatului Buna, precum şi secţii noi la combinatul chimic din Bitterfeld. Investiţiile acordate industriei chimice din R.D.G. pentru anul 1960 se cifrează la peste 1 miliard de mărci.

*

Industria constructoare de utilaj chimic din R.D. Germană a realizat o serie de prototipuri de utilaje corespunzătoare celui mai înalt nivel tehnic mondial. Printre acestea se numără presa continuă, construită de uzinele Grimma, pentru presarea plăcilor din materiale termoplastice, instalaţiile pentru fabricarea oxigenului lichid, livrate de întreprinderile din Wurtzen, instalaţiile construite de uzina constructoare de maşini din Halle pentru producţia unor sorturi de viscoză de calitate superioară, şi altele.

Ştiri din R. P. Polonă

La Institutul de medicină din Bialystock s-a experimentat cu rezultate foarte bune înlocuirea pansamentelor de tifon cu pelicule de mase plastice transparente, aplicate pe răni sub formă de soluţii, care după evaporarea solventului rămîn aderente.

*

Valorificarea bogatelor zăcăminte de sulf descoperite în regiunea Tarnobrzeg impunea aplicarea unui procedeu adecvat pentru extragerea acestuia. Oamenii de ştiinţă polo-

nezi au pus la punct un procedeu original de extracție, care permite valorificarea a pînă la 95% din sulful existent în minereu, față de 60—75% cît permiteau vechile procedee. Investițiile necesare industrializării noului procedeu reprezintă circa 50% din volumul investițiilor necesare unei instalații de capacitate egală, care lucrează după vechile procedee.

În prezent, noul procedeu este aplicat la prima întreprindere experimentală ce se construiește la Tarnobrzeg. Prin acest procedeu se realizează anual economii de cîteva milioane de zloți.

*

Industria chimică poloneză își sporește necontenit capacitatea de producție pentru asigurarea nevoilor agriculturii. În dezvoltarea acestei ramuri industriale, descoperirea unor importante zăcăminte de sulf și de fosforite a creat premisele corespunzătoare asigurării bazelor de materii prime necesare acestei dezvoltări. Pe aceste baze, producția de îngrășăminte chimice se va dubla pînă în anul 1965, în comparație cu anul 1958. În anul acesta se vor produce 270 000 t îngrășăminte azotoase și 260 000 t îngrășăminte fosfatice; pînă în anul 1965 producția de îngrășăminte azotoase va atinge 480 000 t, iar cea de îngrășăminte fosfatice 360 000 t.

Uzina de îngrășăminte azotoase de la Heydebreck, recent construită, care dispune în prezent de o capacitate de producție de 40 000 t/an N, își va dubla în scurt timp capacitatea de producție. Amoniacul rezultat este transformat în cea mai mare parte în calcamon salpetru, pentru care uzina dispune de o capacitate de producție de 200 000 t/an — capacitate care va fi dublată prin efectuarea lucrărilor în curs. Uzina folosește ca materie primă pentru amoniac gazele de cocserie. În afară de uzina de la Heydebreck, R. P. Polonă mai dispune de încă alte două uzine mari pentru producerea îngrășămintelor azotoase, care de asemenea își vor mări capacitatea de producție în anii care urmează. Uzina de azot de la Tarnow, care dispune acum de o capacitate de producție de 75 000 t N, folosind ca sursă de hidrogen gazul de apă, își mărește pînă în anul 1965 capacitatea anuală de producție cu încă 170 000 t/an N, pentru care va folosi ca materie primă gazele naturale.

Combinatul chimic de la Kedzierzyn, cea de-a treia mare uzină de îngrășăminte azotoase a R. P. Polone, dispune de o capacitate de producție de 132 000 t/an N, folosind ca materie primă gazele de cocserie și gazul de apă. În perspectivă se prevede creșterea capacității de producție a acestei uzine pînă la 250 000 t/an N, folosind ca sursă de hidrogen gazele naturale.

În momentul de față, la Kedzierzyn se produce sulfat de amoniu și azotat de amoniu, iar anul trecut s-a construit o instalație de uree cu o capacitate de producție de 22 000 t/an.

Industria de îngrășăminte azotoase a Republicii Populare Polone, care a suferit puternice avarii în cursul celui de-al doilea război mondial, a avut în anii de după război un indice de creștere a producției cu adevărat spectaculos. De la 73 000 t N în anul 1949, producția de îngrășăminte azotoase a crescut în 1955 la 154 000 t, respectiv 260 000 t în anul 1959. În perspectivă se prevede un ritm și mai accentul de creștere a producției prezentîndu-se pînă în anul 1965 o dublare a cantității de îngrășăminte azotoase administrate pe hectar arabil, de la 15 la 30 kg.

Consumul de îngrășăminte chimice va atinge 87,5 kg/ha, ceea ce reprezintă o creștere de trei ori față de 1959. În ceea ce privește îngrășămintele potasice, necesarul intern va fi acoperit din producție proprie pînă în anul 1965.

În ultimii patru ani, consumul de medicamente pe cap de locuitor s-a dublat, iar cel de antibiotice și vitamine a crescut de opt ori. În ceea ce privește vitaminele, în afară de vitaminele C și PP care se fabricau și mai înainte, anul acesta vor intra în producție vitamina B_6 și B_1. Pînă în anul 1965 producția de vitamine a R.P. Polone va atinge 160 t.

În ceea ce privește producția de mase plastice, aceasta a crescut, de la 24 000 t în 1958, la peste 85 000 t în 1959, din care 3 000 t polistiren; producția acestuia din urmă nu numai că a acoperit pe deplin necesarul intern, dar se creează un disponibil anual de export de circa 600—1 000 t. Pentru anul 1965, producția de mase plastice și fibre sintetice este prevăzută să atingă 140 000 t.

Știri din R. D. Vietnam

Vietnamul dispune de bogate zăcăminte de minereuri de fier, apatită, plumb, zinc, bauxită, cupru și mangan, care pînă la eliberarea țării nu au fost valorificate pe teritoriul acesteia. După eliberare, industria R. D. Vietnam s-a dezvoltat într-un ritm accelerat, prin construirea de numeroase uzine, al căror număr crește an de an. În prezent sînt în curs de construcție o uzină de superfosfați la Phu-Tho și alta la Van-Dien, o uzină de îngrășăminte azotoase la Bac-Giang, o uzină de produse chimice la Viet-Tri, patru centrale electrice, un combinat metalurgic și altele.

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

110. ACETATUL DE VINIL $CH_3COOCH = CH_2$

Se obţine prin reacţia dintre acetilenă şi acid acetic în prezenţa sărurilor de mercur drept catalizator. Pentru prepararea catalizatorului se amestecă oxidul mercuric cu acid acetic glacial şi acid sulfuric oleum. Concentraţia calculată în oxid de mercur în masa de reacţie este de circa 2,5%. Masa de reacţie este menţinută la temperaturi variind între 60 şi 80°C. Acetilena se foloseşte în exces cu reciclare. Curentul de acetilenă ce barbotează prin masa de reacţie antrenează acetatul de vinil format sub formă de vapori care părăsesc reactorul. Aceşti vapori sînt condensaţi trecînd printr-un răcitor şi separaţi astfel de acetilenă, care se reintroduce în circuit. Acetatul de vinil lichid conţinînd produse secundare se purifică prin distilare. *Randamentul* reacţiei de formare a acetatului de vinil este de aproximativ 90%.

Consumurile specifice de materii prime necesare obţinerii unei tone de acetat de vinil sînt următoarele:

Acetilenă	307 kg
Acid acetic	705 kg
Catalizator (oxid mercuric)	3,4 kg.

Adiţia acidului acetic la acetilenă se poate face şi în proces continuu în fază de vapori, trecînd amestecul de vapori de acid acetic încălzit la 200°C şi acetilenă peste săruri de cadmiu sau de zinc pe suport de cărbune. Folosind un exces de acetilenă, acidul acetic se adiţionează cantitativ. Vaporii sînt răciţi pentru condensarea acetatului de vinil format, care se purifică apoi prin distilare, ca şi în procedeul anterior, iar excesul de acetilenă se reintroduce în circuit, după ce în prealabil a fost amestecat cu vapori de acid acetic.

Utilizări. Aproximativ 40% din întreaga producţie de acetat de vinil serveşte la fabricarea polimerului corespunzător, circa 25% la fabricarea alcoolului polivinilic, iar restul de 35% la fabricarea copolimerilor vinilici, a polivinilformaldehidei şi a polivinilbutiralului.

Creşterea continuă a producţiei de acetat de vinil ce se remarcă în ultimii ani pe plan mondial se datorează, în primul rînd, largilor utilizări pe care le are acetatul de polivinil şi uşurinţei cu care procesul de polimerizare are loc în gradul dorit, după scopurile urmărite. Emulsiile de acetat de polivinil sînt din ce în ce mai mult folosite ca lacuri de protecţie în industrie şi în construcţii.

Alcoolul polivinilic este folosit în industria textilă şi în industria hîrtiei şi ca adeziv. Polivinilbutiralul obţinut prin condensarea alcoolului polivinilic cu aldehida butirică este folosit, în deosebi, ca strat intermediar în confecţionarea geamurilor de siguranţă, iar copolimerii vinilici în care intră şi acetatul de vinil au utilizări din cele mai variate. Dintre cele două variante de fabricaţie, cea în fază de vapori a înlocuit în ultimii ani pe cea în fază lichidă, datorită pe de o parte faptului că nu se mai obţine ca subprodus diacetatul de viniliden, iar pe de altă parte pentru productivitatea pe care o asigură procesul continuu, valorificînd integral acidul acetic. O instalaţie de fabricare a acetatului de vinil în fază de vapori, cu o capacitate de producţie anuală de circa 15 000 t, costă aproximativ 14 milioane ruble.

111. ACIDUL STEARIC $C_{17}H_{35}COOH$

a) *Din grăsimi naturale, prin procedeul Twitchell.* Procedeul cuprinde două etape: scindarea grăsimilor în glicerină şi acizi graşi liberi şi purificarea şi separarea acizilor graşi din amestec. Ca materii prime se folosesc: seul sau untura, sau orice altă grăsime, al cărei conţinut în acid stearic prezintă, din punct de vedere economic, rentabilitate pentru a fi extras.

Înainte de scindare, grăsimile sînt spălate cu acid sulfuric concentrat pentru eliminarea albuminelor şi a altor impurităţi. Apoi grăsimea este amestecată cu apă, în proporţie de 4 : 1—2 : 1 părţi greutate cu aproximativ 1% acid naftalin-stearo-sulfonic şi cu 0,5% acid sulfuric.

Amestecul se menţine la temperatura de 100°C în fierbătoare deschise, confecţionate din lemn şi prevăzute cu serpentine de abur, timp de 24 ore, perioadă în care scindarea grăsimii are loc în proporţie de peste 90%. Apele ce conţin glicerină sînt evacuate şi trimise la instalaţia pentru recuperarea glicerinei, iar acizii graşi liberi, formaţi prin scindarea grăsimilor, sînt supuşi unei distilări sub vid sau cu vapori de apă. Distilatul obţinut conţine un amestec de acizi graşi, a cărui compoziţie variază în funcţie de natura mate-

riei prime folosite. Astfel, un distilat de acizi graşi proveniţi prin scindarea grăsimii de porc conţine în medie 40—50% acizi saturaţi (în special palmitic şi stearic), 40—45% acid oleic şi sub 10 % acid linoleic.

Pentru separarea acizilor graşi saturaţi de cei nesaturaţi, amestecul este turnat în tăvi care sînt răcite. Turtele obţinute sînt presate într-o presă hidraulică, separîndu-se astfel acidul oleic lichid. Produsul rămas în presă este un amestec ce conţine aproximativ 45% acid stearic şi circa 55% acid palmitic. Amestecul de acizi graşi solizi obţinut poate fi supus după topire şi resolidificare unei noi presări în prezenţa vaporilor de apă (a doua presare) şi chiar unei a treia presări. Aceste presări au drept scop scăderea continuă a conţinutului de acid oleic din amestecul de acizi graşi saturaţi.

Pentru obţinerea unei tone de acizi graşi saturaţi (stearic şi palmitic) sînt necesare următoarele cantităţi de materii prime şi de utilităţi :

Seu 2 300 kg
Acid naftalin stearosulfonic 23 kg
Acid sulfuric (100%) 45 kg
Abur 3 400 kg
Energie electrică 13 kWh.

În paralel rezultă 1,25 t acid oleic şi 155 kg glicerină.

b) *Prin scindare continuă la presiune înaltă şi cristalizare din solvenţi.* Grăsimea topită este trecută printr-un vas de dezaerare pentru a preveni înnegrirea produsului prin oxidare în timpul scindării şi apoi trimisă la temperatura de 60°C pe la partea inferioară într-o coloană de reacţie în care curge în contracurent cu apa fierbinte ce intră în coloană pe la partea superioară. În coloană grăsimea este fin dispersată cu ajutorul unui distribuitor pentru a mări suprafaţa de contact cu apa. La mijlocul coloanei, temperatura masei de reacţie este de circa 250°C, realizată cu ajutorul aburului de înaltă presiune. Timpul de contact este de 3—5 ore, realizîndu-se un randament de scindare de minimum 98%. Soluţiile apoase de glicerină, cu o concentraţie de 10—25%, sînt evacuate continuu pe la partea inferioară şi după un simplu tratament cu var sînt supuse distilării.

Acizii graşi evacuaţi pe la partea superioară a coloanei sînt separaţi prin distilare fracţionată sau prin cristalizare. Separarea prin cristalizare fracţionată poate fi aplicată în proces continuu sau discontinuu, folosindu-se ca solvenţi acetona, o soluţie apoasă de alcool metilic sau propan lichid.

În cazul folosirii soluţiei de metanol, care pare a fi cel mai avantajos solvent, acizii graşi amestecaţi cu solventul sînt introduşi într-un cristalizator răcit şi apoi filtraţi continuu printr-un filtru sub vacuum. Acizii graşi saturaţi cristalizează şi sînt continuu evacuaţi de pe filtru; apoi sînt supuşi unei distilări sub vid pentru evacuarea solventului care este reintrodus în circuit. Prin acest procedeu se obţine un acid stearic de calitate asemănătoare celui obţinut prin două presări succesive, iar acidul oleic recuperat din filtru are o concentraţie de peste 90%. Pentru obţinerea unei tone de acizi graş saturaţi, (palmitic şi stearic) sînt necesare următoarele cantităţi de materii prime şi utilităţi :

Seu 2 150 kg
Abur de înaltă presiune 310 kg
Abur de joasă presiune 28 kg
Energie electrică 20 kWh.

În paralel se obţin 1 220 kg acid oleic şi 160 kg glicerină.

c) *Din uleiuri vegetale hidrogenate.* Întrucît uleiurile vegetale au un conţinut ridicat în acid oleic, care prin hidrogenare trece în acid stearic, în ţările care dispun de grăsimi vegetale acestea sînt supuse hidrogenării, după care se face scindarea şi separarea acizilor graşi saturaţi.

Separarea acizilor graşi prin distilare fracţionată sub vacuum înaintat, larg folosită în ultimul timp pentru a separa acizii graşi avînd un număr diferit de atomi de carbon în moleculă, nu poate fi utilizată practic în cazul acidului stearic, întrucît acest procedeu nu permite separarea acizilor graşi saturaţi de cei nesaturaţi cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă.

Utilizări. Acidul stearic este folosit în industria săpunului, ca lubrifiant, precum şi sub formă de derivaţi în industria detergenţilor. Producţia acestuia este determinată, pe de o parte, de existenţa unor baze de materii prime în cantităţi suficiente şi la un preţ de cost convenabil, iar pe de altă parte, de concurenţa pe care o fac acizii graşi sintetici proveniţi din oxidarea parafinelor. Cu toate acestea, într-o serie întreagă de utilizări specifice, acizii graşi saturaţi sînt ceruţi în cantităţi mereu sporite, fapt ce a determinat găsirea unor procedee cît mai economice pentru obţinerea lor.

Din acest punct de vedere, deşi procedeul de scindare sub presiune prezintă indici de consum mai mici, care incontestabil sînt avantajoşi, vechiul procedeu Twitchell nu este de loc abandonat, datorită investiţiilor reduse şi a simplităţii cu care se conduce operaţia de hidroliză.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Produse chimice

— Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă:
● Oxid de zinc calitatea I-a ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotipie-aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

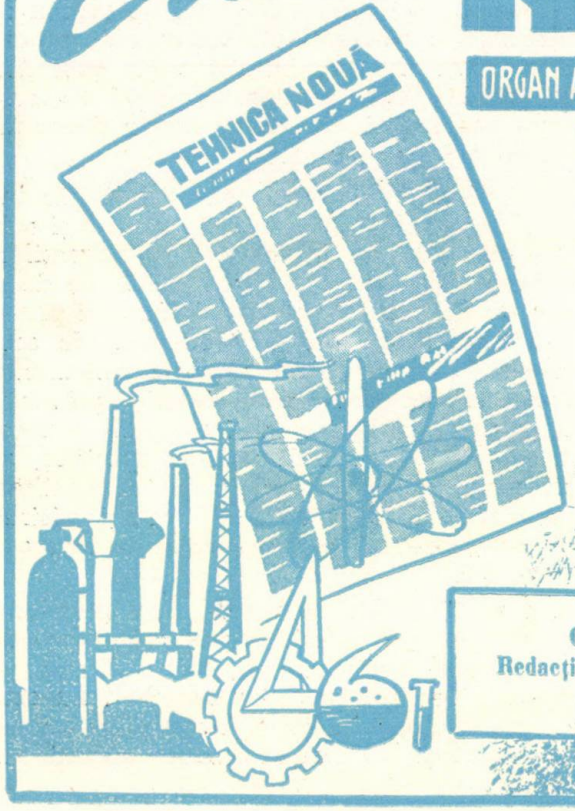
5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **SOLEX** **BUCUREȘTI**

Citiți **TEHNICA NOUĂ**

ORGAN AL ASOCIAȚIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR



Vă informează
SĂPTĂMÎNAL ASUPRA ULTIMELOR REALIZĂRI TEHNICE DIN ȚARĂ ȘI STRĂINĂTATE

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL: 26 LEI
Redacția și administrația: București, Calea Victoriei 118
Telefon 13.27.06 — 14.06.24

LIVREAZĂ:

— Amoniac anhidru și soluție 25%
— Acid azotic 98%
— Azotat de amoniu
— Uree
— Acid sulfuric tehnic, oleum 20% și acid sulfuric de acumulatori
— Nitroceluloză pentru lacuri
— Ampora — material poros pentru izolări acustice și termice
— Clei „Urelit" } adezivi sintetici pentru panele, placaje și plăci aglomerate din lemn
— Clei „Urefor" }

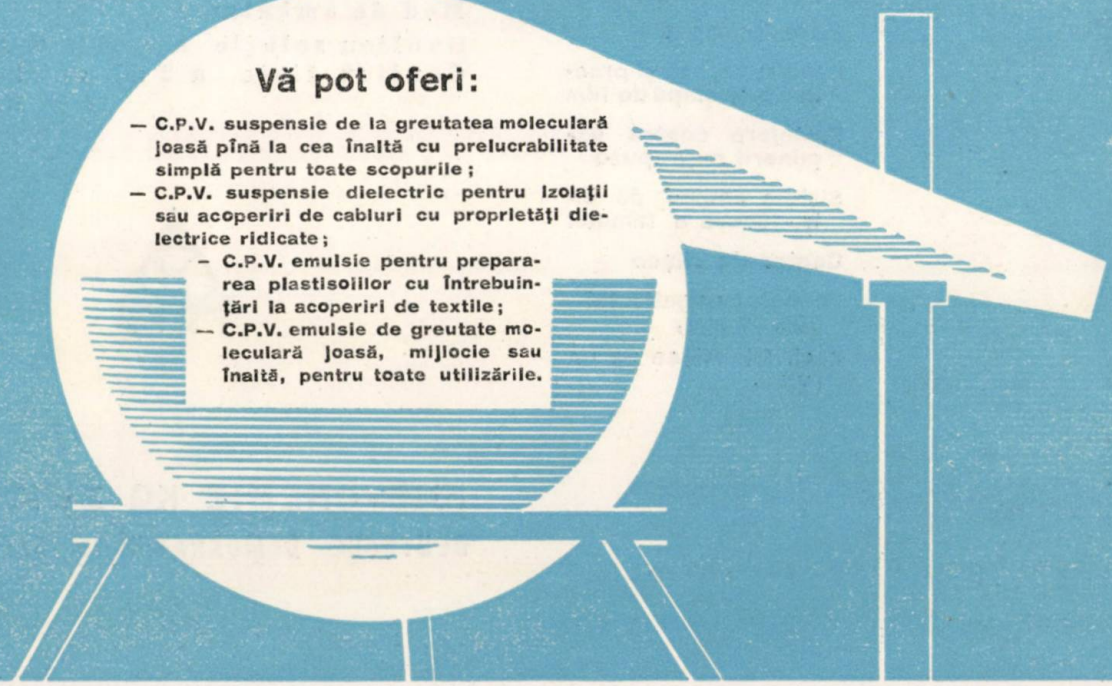
COMBINATUL CHIMIC „I.V. STALIN"
ORAȘUL VICTORIA
INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

„UZINELE CHIMICE TURDA"
CAL. ARMATA ROȘIE Nr. 18 - TEL. 503-505

Vă pot oferi:

— C.P.V. suspensie de la greutatea moleculară joasă pînă la cea înaltă cu prelucrabilitate simplă pentru toate scopurile;
— C.P.V. suspensie dielectric pentru izolații sau acoperiri de cabluri cu proprietăți dielectrice ridicate;
— C.P.V. emulsie pentru prepararea plastisolilor cu întrebuințări la acoperiri de textile;
— C.P.V. emulsie de greutate moleculară joasă, mijlocie sau înaltă, pentru toate utilizările.



Nou
ca idee
Nou
ca execuţie
Nou
ca format

Cele 10 caracteristici principale ale aparatului **PENTI:**

Greutate redusă — numai 230 g

Cutie metalică eloxată auriu

Obiectiv de mare capacitate 1:3,5/30mm

Vizor îngropat

Reglare rapidă şi practică prin clapă de film

Protejare contra expunerii suprapuse

Sistem comod de introducere a filmului

Contor de clişee

Formatul negativului 18×24 mm,

deci, 24 clişee pe un rulou.

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

Ganlion

Ganglioplegicum

Agent specific de blocare a ganglionilor

Utilizarea

Ganlion-ului

ca principiu terapeutic modern este indicată în domeniul medicinei interne, al neurologiei, chirurgiei, neurochirurgiei, ginecologiei, urologiei, oftalmologiei etc.

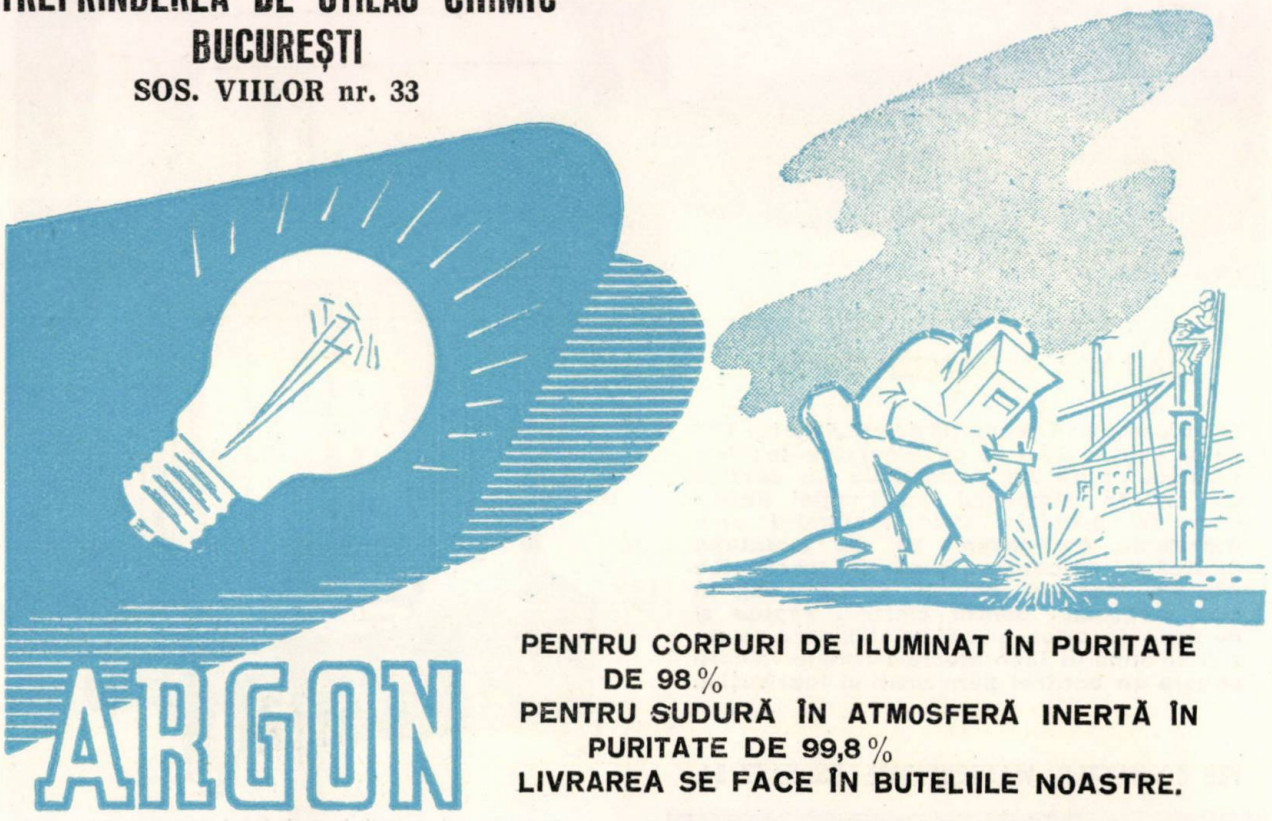
Aplicaţiile cele mai interesante se întrevăd în tulburările circulatorii periferice, hipertonie, dureri acute şi colici, embolie pulmonară, intervenţii chirurgicale cu hipotensiune controlată.

Mod de ambalare:
Ganlion soluţie 20%, 10,20 şi 100 ml, Ganlion fiole a 2 ml cutii de 5 şi 25 bucăţi.

ISIS

ISIS-CHEMIE KG ZWICKAU
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

INTREPRINDEREA DE UTILAJ CHIMIC
BUCUREȘTI
SOS. VIILOR nr. 33



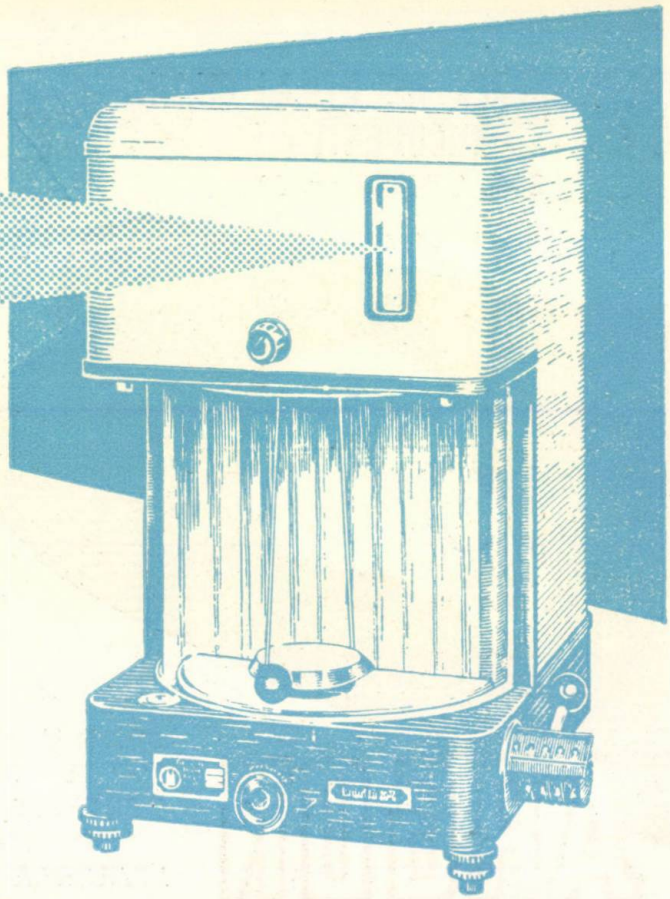
ARGON

PENTRU CORPURI DE ILUMINAT ÎN PURITATE DE 98%
PENTRU SUDURĂ ÎN ATMOSFERĂ INERTĂ ÎN PURITATE DE 99,8%
LIVRAREA SE FACE ÎN BUTELIILE NOASTRE.

MW

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN-WESTDEUTSCHLAND



BALANȚA DE PRECIZIE TIP 707

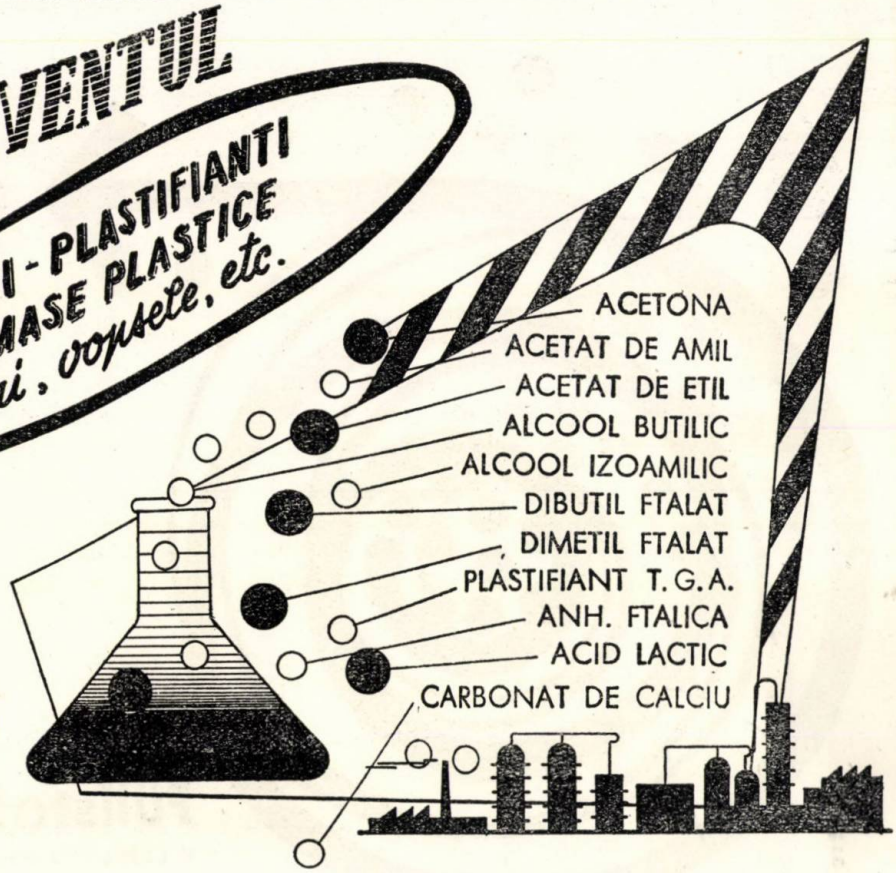
Balanța noastră modernă de precizie tip 707 cu un singur taler și cu greutatea maximă de cîntărire de 200 g constituie un produs de vîrf în domeniul construcției balanțelor de precizie, fiind rezultatul unei experiențe de decenii. Ea are avantajul încărcării mecanice pînă la greutatea maximă. Această balanță se pretează în mod deosebit pentru cîntăriri rapide și de serie de orice gen și se utilizează cu rezultate bune în laboratoarele uzinale, în care se cere un control permanent al fabricației.

VEB OSCHATZER WAAGENFABRIK OSCHATZ/SA.

Informații detaliate puteți obține la cerere prin
TEHNOIMPORT
Str. DOAMNEI 5, BUCUREȘTI

La I.I.S. SOLVENTUL

SOLVENTI - PLASTIFIANTI PENTRU MASE PLASTICE
Lacuri, vopsele, etc.

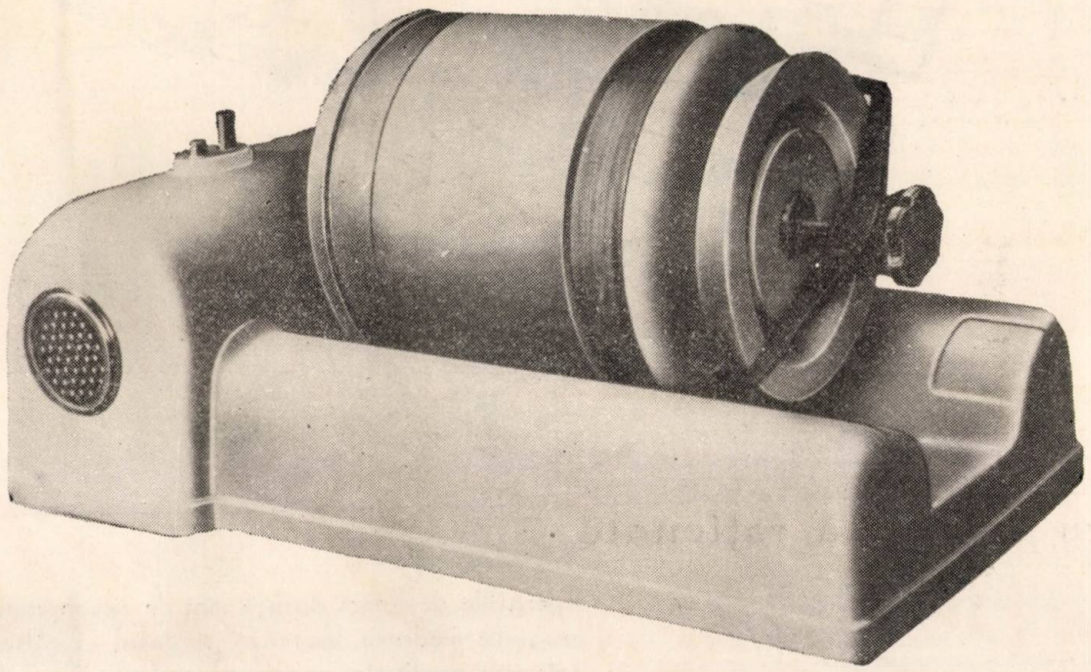


LA CERERE PUTEM FABRICA:
DIETIL FTALAT
2 E.H. FTALAT
TRIACETINA
ACETINA

I.I.S. Solventul Spl. Titulescu Nr. 31 Timișoara

MOARĂ CU BILE
ACȚIONATĂ ELECTRIC
Tip 106

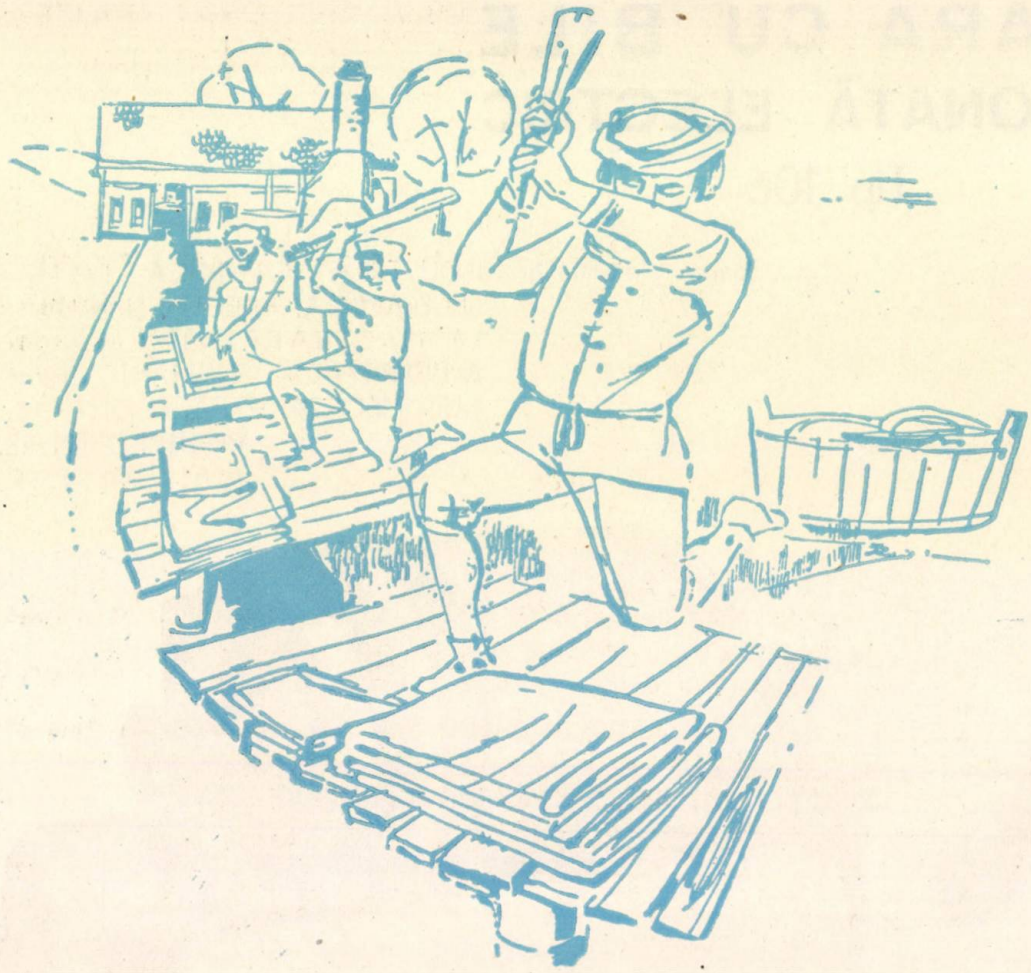
Poate fi folosită în: INDUSTRIA CHIMICĂ, FARMACEUTICĂ ŞI CERAMICĂ, PRECUM ŞI ÎN LABORATOARE LA MĂCINAREA USCATĂ ŞI UMEDĂ A DIFERITELOR SUBSTANȚE CHIMICE, DROGURI, MEDICAMENTE, VOPSELE, LACURI ETC., PENTRU OBȚINEREA CELOR MAI FINE PARTICULE



CARACTERISTICI TEHNICE:

Greutatea netă	70 kg
Dimensiunile	635×372×315 mm
Capacitatea tamburului	6 l
Greutatea bilelor	3 kg
Diametrul tamburului	240 mm
Lungimea tamburului	300 mm
Diametrul orificiului tamburului	100 mm
Turația motorului	2800 rot/min
Turația tamburului	60 rot/min
Puterea necesară	0,2 kW

VEB (K) MASCHINENBAU — und SCHWEISSBETRIEB HALLE
HALLE/SAALE
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



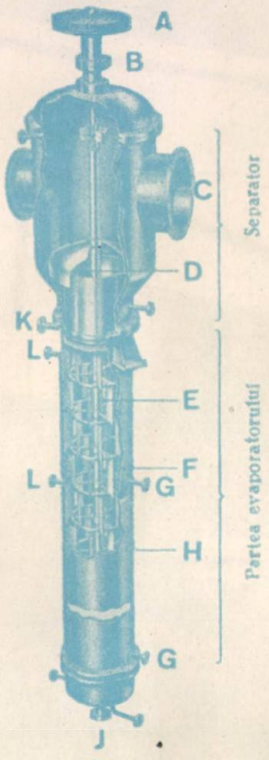
Pentru o muncă rațională

operațiile de lungă durată sînt de neconceput. Astăzi mașinile moderne ușurează spălatul și călcatul. Prin folosirea produselor noastre speciale de mare eficacitate

DITALAN, LIMPIGEN, SPELLIN

se realizează o creștere a economicității și o ameliorare a calității. De aceea, întreprinderile moderne utilizează în prezent produsele protectoare de fibră și culoare fabricate de

FETTCHEMIE
Textilhilfsmittel



A — Transmisia rotorului
B — Lagăr şi etanşarea axului
C — Ieşirea vaporilor
D — Separator
E — Rotor
F — Perete de încălzire
H — Manta de încălzire
J — Ieşirea produsului evaporat

INDUSTRIA CHIMICĂ MODERNĂ UTILIZEAZĂ PROCEDEE CONTINUE RAPIDE!

EVAPORAREA ÎN MAI PUŢIN DE UN MINUT CU EVAPORATORUL PELICULAR LUWA

Procese : Concentrare, deshidratare, distilare.

Produse : Produse alimentare, medicamente, chimicale, mase plastice, derivaţi ai ureei, produse petrochimice.

Peste 1000 instalaţii în funcţiune.

Cereţi documentaţia la:

LUWA AG ZÜRICH

Anemonenstrasse 40
Telefon 52 13 00

Adresa telegrafică Luwag
Telegraf 52 268

Filiale producătoare la Paris, Frankfurt am Main, Barcelona, Sao Paulo, Charlotte U. S. A.

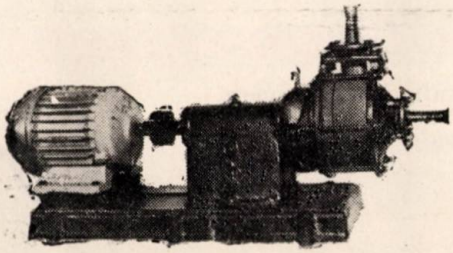
I.I.S.
ANTICOROZIV
BUCUREŞTI

LIVREAZĂ LA CERERE:

Pompe centrifugale din grafal
Schimbătoare de căldură din grafal
Ventile cauciucate
Ventile C.P.V., conducte etc.
rezistente în medii puternic corosive.

Execută de asemenea, protecţii prin
cauciucare
bachelitare
placare cu C.P.V., polietilenă
precum şi pardoseli din material plastic.

Se pot executa după proiectele beneficiarilor instalaţii care lucrează în medii corosive.



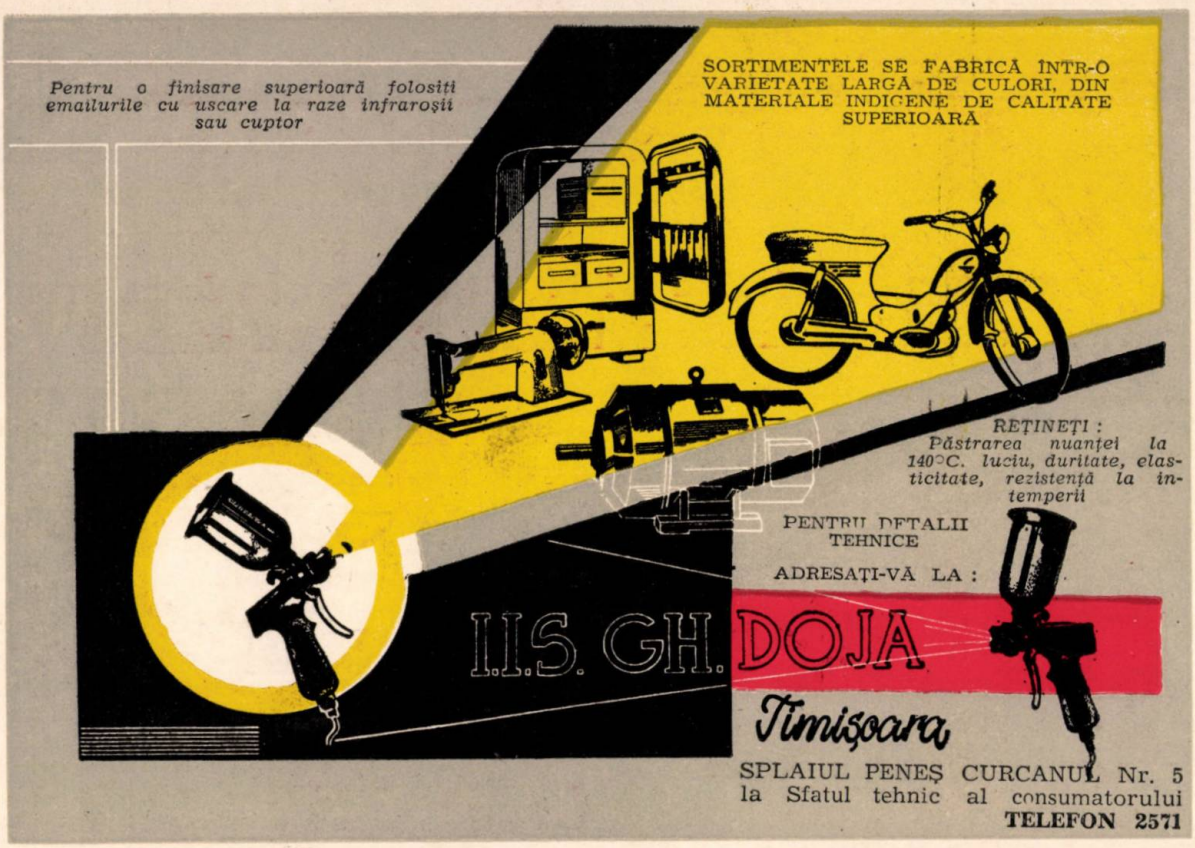
I.I.S. „ANTICOROZIV" Bucureşti
ŞOS. VITAN Nr. 112 — RAIONUL TUDOR VLADIMIRESCU — TEL. 21.75.88

Produse ale chimiei organice și anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranți organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime și specialități farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA — CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

6.



Timiș

INDUSTRIE CHIMICA DE STAT
TIMIȘOARA
Str. Fagului nr. 22

Pigmenți anorganici:

Albastru de Paris
Galben de crom
Verde de crom
Oxid verde de crom
Ultramarin

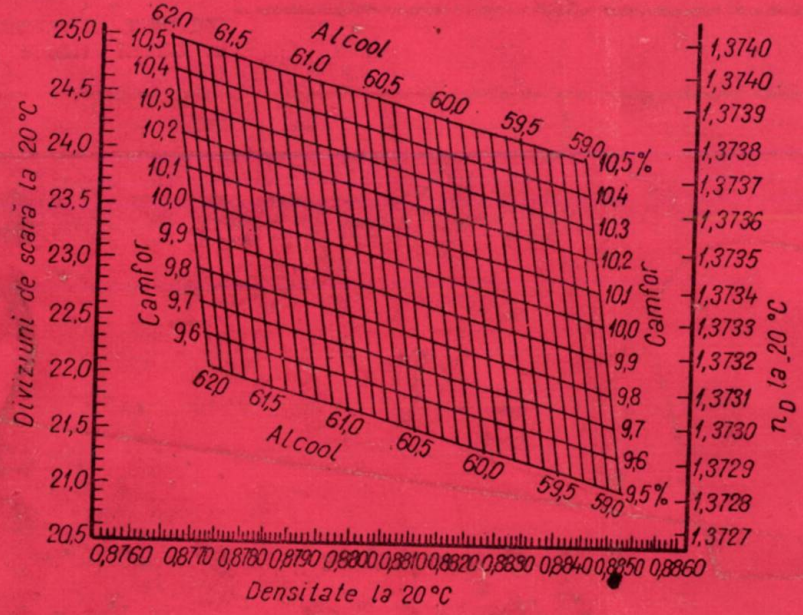
Săruri anorganice pentru uz fotografic și cinematografic:

Sulfit de sodiu anhidru
Sulfit de sodiu cristalizat
Metabisulfit de potasiu

Nomograma reticulară a lui E. Weber, pentru determinarea conţinutului în alcool şi camfor al spirtului camforat

Nomograma serveşte la interpretarea rapidă a dozărilor refracto-densimetrice, permiţînd citirea directă a procentajelor din datele de refracţie şi densitate.

Exemplu :



Pe scara refractometrului, la temperatura de 20°C, s au citit 22,5 diviziuni care corespund, conform nomogramei, valorii $n_D = 1{,}3733$. La 20°C densitatea s-a găsit 0,8793. S a stabilit punctul respectiv în sistemul de coordonate dreptunghiulare.

Pe coordonatele oblice se găsesc atunci : conţinutul în alcool — 61,15% şi conţinutul în camfor — 9,75%.

c, 2932 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — Bucureşti

Lei 5

E-1446

REVISTA DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 12 p. 685 - 743, Bucureşti, Decembrie, 1960

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 11, nr. 12, decembrie 1960

CUPRINS

Pag.

* * *, Plenara din 31 octombrie 1960 a C.C. al P.M.R. — un nou îndemn în muncă 685
V. Ababi, Împlinirea unui veac de învăţământ chimic la Universitatea „Al. I. Cuza" din Iaşi (1860—1960) 687
I. Teoreanu, Cu privire la fluidizarea cu gaze a unui strat de particule solide 691
I. Peteu, Metodă nouă pentru obţinerea sodei caustice anhidre . . . 694
R. Drimuş, C. Ciocan şi I. Calnegru, Eficacitatea produsului „Tridin D" în combaterea unor ciuperci din sol dăunătoare în legumicultură 697
Fr. Gotthard, I. Minea şi C. Grigoraş, Echilibrul lichid — vapori al amestecurilor *n*-hexan—benzen 705
V. Mitrofanovici, Documentarea în sprijinul dezvoltării rapide a industriei chimice din R.P.R. 708

LABORATOR

J. Scherzer şi V. Rona, Metodă colorimetrică pentru determinarea urmelor de cobalt 712
I. Grecu O nouă metodă volumetrică de determinare a piperazinei . . 714
R. Vasiliev, V. Scînteie şi I. Chialda, Contribuţii la dozarea fenilbutazonei 715

PROTECŢIA MUNCII

N. Dumitrescu, Z. Ionescu, A. Grigorescu şi I. Siraev, Detecţia rapidă a hidrogenului sulfurat 718

SCURTE COMUNICĂRI

E. Ruckenstein, Cu privire la procesul de amestecare într-un strat fix şi într-un strat fluidizat 721
I. Drăguşin, Metodă rapidă de coagulare şi sedimentare a suspensiilor argiloase din apă cu „Fobosol" 722
V. Pelloni şi M. Sterescu, Identificarea şi dozarea 1-fenil-1-*o*-clor-fenil-3-dimetilamino-propanolului (Detigon) prin cromatografie pe hîrtie . 722
I. Drăguşin, Procedeu de reducere a permeabilităţii rocilor faţă de apă prin hidrofobizare cu complecşi stearato-cromici 722
M. Sterescu şi V. Pelloni, Studiul cromatografic pe hîrtie al unor produşi secundari la sinteza imidei acidului ftaloil-glutamic (Contergan) 723
CRONICĂ 724
DOCUMENTARE 729
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 732
INDICI TEHNICO-ECONOMICI 734
RECENZII 736
BREVETE 738
INDEX ALFABETIC PE AUTORI ŞI PROBLEME PENTRU ANUL 1960 . 739

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
* * *, Пленарное заседание ЦК РРП от 31 октября 1960 г. — вдохновляющий стимул к работе	685
В. Абаби, Столетие химического высшего образования в Ческом Университетим Ал. И. Куза	687
И. Теоряну, О газовой флюидизации слоя твердых частиц	691
И. Петэу, Новый метод получения безводной каустической соды	694
Р. Дримуш, Ч. Чокани и И. Калнегру, Эффективность препарата „Тридин Д" при борьбе с вредными для овощеводства почвенными грибками	697
Ф. Готтард, И. Миня и К. Григораш, Равновесие фазы жидкость пары в смесях н-гексан-бензол	705
Р. Митрофанович, Содействие документации в деле быстрого развития румынской химической промышленности	708
ЛАБОРАТОРИЯ	
Ж. Шерцер и В. Рона, Колориметрический способ определения следов кобальта	712
И. Греку, Новый волюметрический метод определения пиперазина	714
Р. Басильев, В. Скынтее и И. Кялда, К вопросу определения Фенилбутазона	715
ОХРАНА ТРУДА	
Н. Думитреску, З. Ионеску, А. Григореску и И. Ширяев, Быстрое обнаружение сероводорода	718
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Е. Рукенштейн, О процессе смешивания в неподвижном и кипящем слоях	721
И. Дрэгушин, Скоростной способ коагулирования и осаждения глинистых суспензий ф бозолем	722
В. Пеллони и М. Стереску, Определение 1-фенил-1-о-хлорфенил-3-диметиламино-пропанола (Детагона) хроматографией на бумаге	722
И. Дрэгушин, Способ снижения водопроницаемости пород гидрофобизацией стеаратохромовыми комплексами	722
М. Стереску и В. Пеллони, Хроматографическое исследование на бумаге побочных продуктов синтеза имида фталоил-глутаминовой кислоты (Контерган)	723
ХРОНИКА	724
ДОКУМЕНТАЦИЯ	729
ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ОБЗОР	732
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ	734
РЕЦЕНЗИИ	736
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И ПРОБЛЕМ	739

И. Теоряну: **О газовой флюидизации слоя твердых частиц.**

В статье при помощи расчета выводится уравнение флюидизированного газом слоя для невысоких скоростей газа и определяется степень неоднородности флюидизированного газа. Для принятого в расчет диапазона скоростей указан метод расчета степени неоднородности.

Rev. Chim. 11, 12, p. 691

Д. К. 66.096.5

Ф. Готтард, И. Миня и К. Григораш: **Отделение метилциклопентана из бензина ректификацией. II. Равновесие фазы жидкость-пары в смесях *н*-гексан-бензола.**

Описана аппаратура для исследования равновесия фазы жидкость-пары в системе *н*-гексан—бензол, указана проверка прибора при помощи смеси четыреххлористый углерод—бензол и приводятся данные по равновесию, полученные в случае смесей *н*-гексан—бензол при нормальном давлении и их сравнение с частными интегралами уравнения Гиббса-Духема, а также с литературными данными.

Rev. Chim. 11, 12, p. 705

Д. К. 547.514:547.216:547.532:665.592.34

Ж. Шерцер и В. Рона: **Колориметрический метод определения следов кобальта.**

На основе реакции кобальтовых солей с диметилглиоксимом и *о*-дианизидином, разработан чувствительный колориметрический способ определения кобальта в растворах с концентрацией в пределах от 0,3 до 1,3 γ Co/мл.

Предложенный метод допускает определение следов кобальта при наличии железа, хрома и марганца.

Rev. Chim. 11, 12, p. 712

Д. К. 546.73:545.81

И. Греку: **Новый волюметрический метод определения пиперазина.**

Метод основан на осаждении гидрата пиперазина 10%-ным раствором сульфата или ацетата кадмия в присутствии избытка 0,1 *н*, сульфоцианида аммония в виде комплексного соединения кадмий-сульфоциан-пиперазин : $[Cd(C_4H_{10}N_2)](SCN)_2$

После отделения осадка фильтрованием, титруется 0,1 *н*. сульфоцианидом аммония известное количество 0,1 *н*. азотного серебра в присутствии железных квасцов в качестве индикатора.

Rev. Chim. 11, 12, p. 714

Д. К. 547.861.3:545.24

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * *, Die Plenarsitzung des Z.K. der R.A.P. vom 31. Oktober 1960 – ein neuer Antrieb zur Arbeit	685
V. Ababi, Ein Jahrhundert chemischer Hochschulbildung au der Universität „Al. I. Cuza" Iassy	687
I. Teoreanu, Über das Gaswirbelschichtverfahren in einer Schicht fester Teilchen	691
I. Peteu, Eine neue Herstellungsmethode von wasserfreiem Ätznatron	694
R. Drimuş, C. Ciocan und I. Calnegru, Die Wirksamkeit des Präparates „TridinD" als Fungizid für Bodenpilze im Gemüsebau	697
Fr. Gotthard, I. Minea und C. Grigoraş, Das Gleichgewicht flüssig-Dampf der *n*-Hexan–Benzol-Mischungen	705
V. Mitrofanovici, Die Dokumentierung unterstützt die Schnellentwicklung der chemischen Industrie in der R.V.R.	708
LABORATORIUM	
J. Scherzer und V. Rona, Eine kolorimetrische Methode für die Spurenbestimmung von Cobalt	712
I. Grecu, Eine neue volumetrische Methode für die Bestimmung von Piperazin	714
R. Vasiliev, V. Scînteie und I. Chialda, Beiträge zur Bestimmung von Phenylbutazon	715
ARBEITSSCHUTZ	
N. Dumitrescu, Z. Ionescu, A. Grigorescu und I. Siraev, Der Schnellnachweis von Schwefelwasserstoff	718
KURZREFERATE	
E. Ruckenstein, Über den Mischvorgang in einer unbeweglichen und einer Wirbelschicht	721
I. Drăguşin, Eine Schnellkoagulierungs- und Sedimentationsmethode für Tonsuspensionen mit Fobosol	722
V. Pelloni und M. Sterescu, Die Identifizierung und Bestimmung von 1-Phenyl-1-o-chlorphenyl-3-dimethylamino-propanol (Detigon) mittels Papierchromatographie	722
I. Drăguşin, Verfahren zur Verminderung der Wasserdurchlässigkeit von Gesteinen durch Hydrophobisierung mit Stearat-Chromkomplexen	722
M. Sterescu und V. Pelloni, Das papierchromatographische Studium einiger Beiprodukte der Synthese des Phtaloylglutamsäureimids (Contergan)	723
CHRONIK	724
DOKUMENTIERUNG	729
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	732
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	734
REZENSIONEN	736
ALPHABETISCHES AUTOREN- UND SACHREGISTER	739

I. Teoreanu: **Über das Gaswirbelschichtverfahren in einer Schicht fester Teilchen.**

Der Verfasser stellte berechnungsmässig eine Gleichung der Gaswirbelschicht für mittlere Gasgeschwindigkeiten zusammen und definiert den Ungleichförmigkeitsgrad der Wirbelschicht. Für das angenommene Geschwindigkeitsgebiet wird auch die Berechnungsmethode des Ungleichförmigkeitsgrades dargelegt.

Rev. Chim. 11, 12, p. 691
D.K. 66.096.5

Fr. Gotthard, I. Minea und C. Grigoraş: **Das Gleichgewicht flüssig-Dampf der *n*-Hexan—Benzol-Mischungen.**

Der Verfasser beschreibt die Apparatur für die Bestimmung des Gleichgewichtes flüssig-Dampf des Systems *n*-Hexan—Benzol, die Prüfung der Apparatur mittels eines Gemisches von Tetrachlorkohlenstoff-Benzol, die Gleichgewichtsergebnisse für *n*-Hexan—Benzol Mischungen unter Normaldruck und deren Vergleich mit den Einzelintegralen der Gibbs-Duhem-Gleichungen, sowie mit den Literaturangaben.

Rev. Chim. 11, 12, p. 705
D.K. 547.514:547.216:547.532:665.592.34

J. Scherzer und V. Rona: **Eine kolorimetrische Methode für die Spurenbestimmung von Cobalt.**

Auf Grund der Farbreaktion der Cobaltsalze mit Dimethyl-glyoxim und *o*-Dianisidin, wurde eine empfindliche kolorimetrische Methode für die Bestimmung von Cobalt in Lösungen in Konzentrationen zwischen 0,3 und 1,3 γ Co/ml ausgearbeitet.

Die vorgeschlagene Methode ermöglicht die Spurenbestimmung von Cobalt in Gegenwart von Eisen, Chrom und Mangan.

Rev. Chim. 11, 12, p. 712
D.K. 546.73:545.81

I. Grecu: **Eine neue volumetrische Methode für die Bestimmung von Piperazin.**

Die Methode beruht auf der Fällung von Piperazinhydrat mit einer Lösung von Cadmiumsulfat — oder acetat 10% in Gegenwart eines Überschusses von Ammoniumrhodanid 0,1 *n* als Komplexverbindung $[Cd(C_4H_{10}N_2)](SCN)_2$. Nach Abfiltrierung des Niederschlages, wird eine bestimmte Menge von Silbernitrat 0,1 *n* mit dem Überschuss von Ammoniumrhodanid 0,1 *n* in Gegenwart von Eisenalaun als Indikator titriert.

Rev. Chim. 11, 12, p. 714
D.K. 547.861.3:545.24

SOMMAIRE

Pag.

* * *, La séssion plénaire du C.C. du P.O.R. du 31 octobre 1960 — un nouveau stimulant de travail 685

V. Ababi, Un siècle d'enseignement chimique à l'Université „Al. I. Cuza" – Iassy 687

I. Teoreanu, Sur la fluidisation à gaz d'une couche de particules solides. . 691

I. Peteu, Nouvelle méthode d'obtention de la soude caustique anhydre . . . 694

R. Drimuş, C. Ciocan et I. Calnegru, L'efficacité du produit „Tridin D" utilisé contre certains champignons de sol en legumiculture 697

Fr. Gotthard, I. Minea et C. Grigoraş, L'équilibre liquide-vapeurs des mélanges *n*-hexane–benzène. 705

V. Mitrofanovici, La documentation aide au développement rapide de l'industrie chimique de la R.P.R. 703

LABORATOIRE

J. Scherzer et V. Rona, Méthode colorimétrique pour la détermination des traces de cobalt 712

I. Grecu, Une nouvelle méthode volumétrique pour la détermination de la pipérazine

R. Vasiliev, V. Scinteie et I. Chialda, Contributions au dosage de la phenylbutazone 714

PROTECTION DU TRAVAIL 715

N. Dumitrescu, Z. Ionescu, A. Grigorescu et I. Siraev, Détection rapide de l'hydrogène sulfuré 718

BREVES COMMUNICATIONS

E. Ruckenstein, Sur le processus de mélange dans une couche fixe et dans un couche fluidisée 721

I. Drăguşin, Méthode rapide de coagulation et de sédimentation des suspensions argileuses avec le phobosol 722

V. Pelloni et M. Sterescu, Identification et dosage du 1-phényl-1-o-chlorephényl-3-diméthyle-propanol (Detigon) par chromatographie sur papier . . 722

I. Drăguşin, Procédé de réduction de la perméabilité des roches par hydrophobisation avec des complexes stéariques-chromiques 722

M. Sterescu et V. Pelloni, L'étude chromatographique sur papier de certains produits secondaires de la synthèse de l'imide de l'acide phtaloylglutamique (Contergan) 723

CHRONIQUE 724

DOCUMENTATION 729

NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 732

INDEXES TECHNIQUES-ÉCONOMIQUES 734

COMPTES-RENDUS 736

INDEX ALPHABETIQUE D'AUTEURS ET DE SUJETS 739

I. Teoreanu : **Sur la fluidisation à gaz d'une couche de particules solides.**

Dans cet article on établit par calcul, une équation de la couche fluidisée à l'aide des gaz, pour des vitesses limitées du gaz et on définit le degré de non-homogénéité de la couche fluidisée. Pour le domaine de vitesses considéré on indique la méthode de calcul du degré de non-homogénéité.

Rev. Chim. 11, 12, p. 691
C.D. 66.096.5

Fr. Gotthard, I. Minea et C. Grigoraş : **L'équilibre liquide-vapeurs des mélanges *n*-hexane—benzène.**

L'ouvrage présente les appareils utilisés pour l'étude de l'équilibre liquide-vapeurs du système *n*-hexane—benzène, la vérification de l'appareil à l'aide du mélange tétrachlorure de carbon-benzène, les données d'équilibre obtenues pour les mélanges *n*-hexane—benzène à pression normale, leur comparaison avec les intégrales particulières de l'équation Gibbs-Duhem, ainsi que les données de la littérature de spécialité.

Rev. Chim. 11, 12, p. 705
C.D. 547.514:547.216:547.532:665.592.34

J. Scherzer et V. Rona : **Méthode colorimétrique pour la détermination des traces de cobalt.**

En se fondant sur la réaction de couleur que donnent les sels de cobalt avec la diméthylglyoxime et la *o*-dianisidine, les auteurs ont élaboré une méthode colorimétrique sensible pour la détermination du cobalt dans les solutions dont la concentration varie entre 0,3 et 1,3 γ Co/ml.

La méthode permet la détermination des traces de cobalt alors même que le fer, le chrome et le manganèse sont présents dans la solution.

Rev. Chim. 11, 12, p. 712
C.D. 546.73:545.81

I. Grecu : **Une nouvelle méthode volumétrique pour la détermination de la pipérazine.**

La méthode est basée sur la précipitation du hydrate de pipérazine avec une solution de sulfate ou acétate de cadmium 10% et avec un excès de sulfocyanure d'ammonium 0,1 *n*, sou forme de la combinaison complexe : $Cd(C_4H_{10}N_2)(SCN)_2$.

Après la séparation du précipité par filtration, avec l'excès de sulfocyanure d'ammonium 0,1 *n*, on titre une quantité connue d'azotate d'argent 0.1 *n*, en présence de l'alun ferrique comme indicateur.

Rev. Chim. 11, 12, p. 714
C.D. 547.861.3:545.24

CONTENTS

Pag.

* * *, The plenary session of the C. C. of R. W P. from the 31th octobre 1960 – a new stimulus to work 685
V. Ababi, A century of high school education at the University „Al. I. Cuza" – Iassy 687
I. Teoreanu, On the gas fluidisation of a layer of solid particles 691
I. Peteu, A new obtention method of anhydrous caustic soda 694
R. Drimuş, C. Ciocan and I. Calnegru, The efficiency of „Tridin D" as fungicide against soil fungi in vegetable cultures 697
Fr. Gotthard, I. Minea and C. Grigoraş, The equilibrium liquid-vapour of the *n*-hexan–mixtures 705
V. Mitrofanovici, The documentation aids rapid development of the chemical-industry in the R.P.R. 708

LABORATORY

J. Scherzer and V. Rona, A colorimetric method for the determination of traces of cobalt 712

I. Grecu, A new volumetric method for the determination of piperazine . . 714
R. Vasiliev, V. Scînteie and I. Chialda, Contributions to the determination of phenylbutazone 715

WORK SAFETY

N. Dumitrescu, Z. Ionescu, A. Grigorescu and I. Siraev, The rapid detection of hydrogen sulphide 718

BRIEF REPORTS

E. Ruckenstein, On the mixing process in an immovable and fluidised layer. 721
I. Drăgusin, A rapid coagulation and sedimentation method of clay suspensions with phobosol 722

V. Pelloni and M. Sterescu, The identification and determination of l-phenyl-l-o-chlorophenyl-3-dimethylamino-propanol (Detigon) by paper chromatography. . 722

I. Drăgușin, Proceeding of reducing the water permeability of rocks by hydrophobisation with stearate-chromic complexes 722

M. Sterescu and V. Pelloni. A paper chromatographic study of some secondary products in the synthesis of the imide of the phtaloyl-glutamic acid (Contergan) 723

CHRONICAL 724

DOCUMENTATION 729

ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD. . 732

TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES 734

REVIEWS 736

ALPHABETICAL AUTHOR AND SUBJECT INDEX 739

I. Teoreanu : **On the gas fluidisation of a layer of solid particles.**

The author established an equation of the gas fluidised layer for moderate gas speeds and gives a definition of the degree of non-homogeneity of the fluidised layer. For the considered speed domain it was also indicated the method of calculating the degree of non-homogeneity.

Rev. Chim. 11, 12, p. 691
D. C. 66.096.5

Fr. Gotthard, I. Minea and C. Grigoraş : **The equilibrium liquid-vapour of the *n*-hexane—benzene mixtures.**

The article presents the apparatus for determining the equilibrium liquid-vapour of the system *n*-hexane—benzene, the testing of the apparatus with a mixture of carbon tetrachloride—benzene, the equilibrium data obtained for the mixtures *n*-hexane—benzene at normal pressure and their comparison to the particular integrals of the equation Gibbs-Duhem as well as to literature data.

Rev. Chim. 11, 12, p. 705
D. C. 547.514:547.216:547.532:665.592.34

J. Scherzer and V. Rona : **A colorimetric method for the determination of traces of cobalt.**

Based on the colour reaction of the cobaltous salts with dimethylglyoxime and *o*-dianisidine, the authors elaborated a sensible colorimetric method for determining cobalt in solutions at concentrations between 0,3 and 1,3 γ Co/ml.

The method allows determination of cobalt traces in the presence of iron, chromium and manganese.

Rev. Chim. 11, 12, p. 712
D.C. 546.73:545.81

I. Grecu : **A new volumetric method for the determination of piperazine.**

The method is based on the precipitation of the piperazine hydrate with a solution of cadmium sulphate or acetate 10% in the presence of an excess of ammonium rhodanide 0,1 *n*, when the complex $[Cd(C_4H_{10}N_2)]$ $(SCN)_2$ is formed. After filtration of the precipitate, a known amount of silver nitrate 0,1 *n* is titrated with the excess of ammonium rhodanide 0,1 *n* in the presence of ferric alum as indicator.

Rev. Chim. 11, 12, p. 714
D. C. 547.861.3:545.24

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 12 Decembrie 1960

PLENARA DIN 31 OCTOMBRIE 1960 A C. C. AL P. M. R. — UN NOU ÎNDEMN ÎN MUNCĂ

Indeplinirea cu succes a sarcinilor trasate pentru primul an al planului de şase ani creează condiţii favorabile pentru realizarea Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., referitoare la dezvoltarea economiei naţionale pe anii 1960—1965 şi la schiţa planului economic de perspectivă de 15 ani.

Expunerea tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej la Plenara C.C. al P.M.R. din 31 octombrie a.c. cuprinde o analiză a realizării planului de dezvoltare a economiei naţionale pe anul 1960 şi sarcinile planului de dezvoltare a economiei naţionale po anul 1961.

După date preliminare se poate aprecia că în acest an producţia industrială a crescut în comparaţie cu anul 1959 cu circa 15,5%, faţă de 14% cit a fost prevăzut în plan. O importanţă deosebită au creşterile însemnate realizate în toate ramurile industriale şi în special în ramurile hotărîtoare pentru industrializarea socialistă: în industria construcţiilor de maşini şi prelucrării metalelor o creştere de 20%, în industria siderurgică de 30%, în industria energiei electrice şi termice de 14%. În anul 1960, au fost obţinute însemnate sporuri de producţie la principalele maşini, utilaje, materii prime, materiale şi bunuri de consum. Producţia anului 1960 este mai mare decît cea a anului 1959 cu peste 370 000 t oţel, 175 000 t fontă, 320 000 t laminate finite, 400 000 t minereu de fier, 210 000 t cocs metalurgic, 6 100 tractoare, 5 000 t mase plastice, 14 000 t plăci aglomerate. De asemenea, producţia principalelor bunuri de consum este mai mare decît în anul 1959 cu peste 39 milioane m² ţesături, aproape 1,7 milioane perechi încălţăminte, peste 30 000 t carne, aproape 135 000 t zahăr, 56 000 t ulei comestibil.

In anul 1960 a continuat să se lărgească baza tehnico-materială a agriculturii socialiste: parcul de maşini şi utilaje ale unităţilor agricole a crescut cu 11 600 tractoare, 5 300 combine, 14 000 semănători şi alte maşini. Producţia agricolă realizată în anul 1960 asigură toate nevoile de consum ale economiei naţionale şi creşterea rezervelor statului, cu toate că în anumite regiuni condiţiile climaterice nu au fost favorabile.

Ca urmare a efortului susţinut depus pentru dezvoltarea continuă a forţelor de producţie şi creşterea acumulărilor, volumul de investiţii în economia naţională a crescut în anul 1960 faţă de anul 1959 cu aproape 33%. Fondurile fixe puse în funcţiune în acest an au atins cifra de 22 miliarde lei, faţă de 15,5 miliarde lei în anul 1959.

În anul 1960 au intrat în producţie 17 întreprinderi noi, 17 secţii noi şi au fost dezvoltate şi reutilate 82 de uzine şi fabrici. Printre noile obiective se numără: o baterie de cocs şi un cuptor Martin de 400 t la Combinatul siderurgic Hunedoara, o fabrică de ţevi sudate la Bucureşti, Uzina de produse sodice Govora şi Combinatul chimic Borzeşti, fabrica de celuloză din stuf de la Chişcani-Brăila şi fabrica de semiceluloză din paie de la Palas-Constanţa, o instalaţie de cracare catalitică la Borzeşti, complexul de industrializare a lemnului Tg. Jiu şi altele.

În acest an, primele agregate ale hidrocentralei V. I. Lenin de la Bicaz au început să producă energie electrică. Puterea instalată în centrale electrice a crescut în 1960 cu 180 MV şi au fost daţi în exploatare 1 150 km de linii de înaltă tensiune.

In expunerea sa, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej arată că în anul acesta fondurile de investiţii alocate au fost folosite cu mai mult spirit gospodăresc, ceea ce a contribuit la creşterea eficienţei economice a acestora; de asemenea, a crescut preocuparea pentru organizarea raţională a lucrărilor, iar aprovizionarea cu materiale s-a făcut în condiţii mai bune. Toate acestea au dus la scurtarea duratei de executare a construcţiilor. Astfel cuptorul Martin de 400 t de la Combinatul siderurgic Hunedoara a fost realizat în numai 11 luni, iar fabrica de semiceluloză din paie de la Palas-Constanţa în 14 luni — perioade mult mai mici decît cele în care au fost ridicate în trecut construcţii similare. Scurtarea termenelor de execuţie a construcţiilor a dus la obţinerea de mari economii şi la punerea în funcţiune de noi capacităţi care au contribuit la creşterea producţiei.

Tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej a subliniat că în anul 1960 întreaga activitate economică s-a desfăşurat la un nivel mai înalt; organele de partid şi de stat au pus în centrul preocupărilor lor problemele concrete ale economiei, pe care le rezolvă cu tot mai multă competenţă. Astfel, în primele 10 luni ale anului, planul de producţie a fost depăşit la majoritatea produselor industriale, producţia realizată peste plan atingînd o valoare de 1,6 miliarde lei. Pînă la 1 septembrie 1960 au fost economisiţi peste prevederile planului peste 1 miliard lei şi au fost obţinute beneficii de aproape 300 milioane lei. Se prevede ca productivitatea muncii în industrie să fie în anul 1960 cu circa 10,5% mai mare decît în anul 1959, ceea ce reflectă creşterea generală a nivelului tehnic în întreprinderi, dotarea economiei cu instalaţii şi utilaje la nivelul tehnicii moderne, îmbunătăţirea organizării producţiei şi ridicarea continuă a calificării muncitorilor, maiştrilor şi inginerilor.

In expunere se arată că economia ţării noastre se caracterizează prin dezvoltarea intensă a forţelor de producţie, prin creşterea însemnată a venitului naţional şi a acumulărilor şi prin continua ridicare a nivelului de trai al oamenilor muncii. Veniturile statului depăşesc cu 8% pe cele din 1959 şi sînt mai

mari decît prevederile planului. Prin intrarea în producție a noilor întreprinderi și lărgirea celor existente, prin creșterea însemnată a volumului de construcții și extinderea activității de deservire, numărul de salariați ocupați în economia națională a crescut în anul 1960 cu aproape 160 000 față de anul 1959. A fost îmbunătățită salarizarea cadrelor tehnice și economice, au fost efectuate reduceri de prețuri la unele produse, ceea ce a sporit puterea de cumpărare a populației cu aproximativ 2 miliarde de lei anual. S-a intensificat construcția de locuințe, dîndu-se în folosință oamenilor muncii peste 30 000 apartamente, aproximativ cu 35% mai mult decît în anul trecut.

Planul de stat pe anul 1961 prevede concentrarea eforturilor pentru continuarea în ritm susținut a industrializării socialiste, creșterea mai departe a producției agricole vegetale și animale și ridicarea bunăstării materiale și culturale a oamenilor muncii.

Pe baza noilor capacități care vor intra în producție și a mai bunei folosiri a celor existente, precum și a creșterii productivității muncii, planul de stat pe anul 1961 prevede ca producția globală a industriei socialiste să reprezinte 88,7 miliarde lei; aceasta corespunde unei creșteri cu 13,5% față de realizările — apreciate preliminar — anului 1960. Producția mijloacelor de producție — grupa A — va crește cu 13,8%, iar producția bunurilor de consum — grupa B — cu 13%. Producția industriei energiei electrice și termice va crește cu 23%, a industriei siderurgice cu 16,6%, a industriei construcțiilor de mașini cu circa 16%, a industriei chimice, celulozei și hîrtiei cu 18%, a industriei ușoare cu 16% și a industriei alimentare cu 11%.

În cadrul industriei chimice, producția de sodă calcinată și caustică va crește cu 37%, cea de îngrășăminte chimice cu 30%, cea de celuloză și semiceluloză cu circa 30%. Producția de fire și fibre sintetice va atinge în anul 1961 1 700 t.

În anul 1961 vor intra în producție noi combinate și unități, printre care:

— combinatul de la Roznov, cu o capacitate de producție anuală de 100 000 t amoniac, 210 000 t îngrășăminte azotoase și 10 000 t uree;

— fabrica de fibre rolan de la Săvinești, cu o capacitate de 5 000 t;

— instalațiile de fenol (18 000 t/an) și acetonă (11 000 t/an) din combinatul de la Borzești.

De asemenea, vor crește capacitățile de producție la Uzinele Năvodari cu 100 000 t acid sulfuric și 300 000 t superfosfați și la Ocna Mureș la 300 000 t/an carbonat de sodiu.

În continuare, în expunere se arată că: „Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei trebuie să acorde atenție sporită punerii în producție a noilor întreprinderi, pregătirii din timp a cadrelor de muncitori și tehnicieni în vederea asigurării unei calități superioare la noile produse chimice și folosirii instalațiilor la întreaga capacitate".

Pentru utilizarea din ce în ce mai largă a maselor plastice în întreaga economie și îndeosebi în industria constructoare de mașini, a construcțiilor și în producția bunurilor de consum, în expunere se arată că ministerele vor trebui să ia măsuri organizatorice și să asigure utilajele și mijloacele necesare pentru prelucrarea acestora în sortimente cît mai variate și de calitate superioară.

*

Acumulările sporite ale economiei fac posibil ca în anul 1961 volumul investițiilor din fondurile statului să se ridice la 27,9 miliarde lei, ceea ce reprezintă o creștere de 24% față de volumul realizat în 1960. Din totalul investițiilor, industria va primi 15,6 miliarde lei, cu 26% mai mult decît în 1960, din care 20% sînt destinate industriei chimice, celulozei și hîrtiei.

Pe ansamblul industriei, în anul 1961 vor intra în funcțiune 25 întreprinderi și 34 secții noi, iar 96 întreprinderi și secții vor fi dezvoltate și reutilate. Punerea în funcțiune a obiectivelor la termenele planificate este cea mai importantă indicație a planului de investiții. În acest scop, ministerele trebuie să ia măsuri pentru asigurarea la timp a proiectelor, pentru aprovizionarea șantierelor cu materiale și utilaje de construcții, pentru procurarea la timp a mașinilor și instalațiilor necesare punerii în producție și pentru pregătirea cadrelor necesare noilor întreprinderi.

Dezvoltarea în anul 1961 în ritm tot mai susținut a ramurilor producției bunurilor materiale se reflectă în sporirea venitului național; creșterea acestuia este prevăzută cu aproximativ 15% față de anul 1960. Aceasta creează noi posibilități de ridicare sistematică a nivelului de trai al celor ce muncesc. Odată cu creșterea productivității muncii, numărul salariaților din economie va crește, în anul 1961, cu peste 200 000.

Veniturile bănești ale oamenilor muncii, provenite din salarii, vor fi cu aproape 11% mai mari decît în anul 1960. Corespunzător cu sporirea puterii de cumpărare, comerțul socialist va desface un volum de mărfuri cu aproape 15% mai mare decît în 1960. Pentru îmbunătățirea condițiilor de locuit ale oamenilor muncii, în 1961 va fi construită și dată în folosință o suprafață locuibilă de 1,1 milioane m^2, corespunzătoare cu circa 37 000 apartamente; aceasta reprezintă o creștere de peste 20% față de rezultatele anului 1960.

Va fi lărgită baza tehnico-materială a învățămîntului de toate gradele, volumul de investiții în anul 1961 fiind de 429 milioane, ceea ce înseamnă o creștere de 42% față de anul 1960. Pentru îmbunătățirea ocrotirii sănătății oamenilor muncii vor fi date în funcțiune 20 de policlinici raionale și orășenești și noi capacități în spitalele din diferite orașe și centre muncitorești.

Baza tehnico-materială necesară pentru extinderea activității culturale va fi lărgită prin punerea în funcțiune a numeroase noi cinematografe, prin instalarea a două noi posturi de radio, construirea unei stații de televiziune, etc. Fonduri cu 13% mai mari decît în anul 1960 vor fi alocate gospodăriei comunale, îndeosebi pentru lucrările de alimentare cu apă și canalizare în orașe.

Indeplinirea tuturor sarcinilor prevăzute în planul de dezvoltare a economiei naționale pe anul 1961 constituie un mijloc important pentru ridicarea continuă a nivelului de trai al oamenilor muncii.

Muncitorii, tehnicienii și inginerii din industria chimică, însuflețiți de expunerea tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej la plenara C.C. al P.M.R. din 31 octombrie 1960, au analizat în cadrul secțiilor, sectoarelor și atelierelor de producție sarcinile care le revin pentru asigurarea planului de producție pe anul 1961 și și-au luat numeroase angajamente pentru ridicarea productivității muncii, pentru reducerea prețului de cost, pentru îmbunătățirea calității produselor, pentru folosirea instalațiilor la întreaga capacitate, conștienți fiind că prin îndeplinirea și depășirea planului pe anul 1961 se vor realiza noi și însemnate succese pentru înflorirea continuă a patriei noastre.

ÎMPLINIREA UNUI VEAC DE ÎNVĂŢĂMÎNT CHIMIC LA UNIVERSITATEA „AL. I. CUZA" DIN IAŞI (1860—1960)

Prof. V. Ababi

Universitatea ieşeană, cea mai veche universitate din ţara noastră, care a păşit de curînd în cel de-al doilea secol de existenţă, a reprezentat în această perioadă nu numai un înalt aşezămînt de cultură şi învăţămînt, dar şi un lăcaş de rodnică şi apreciată activitate ştiinţifică, exercitînd o puternică înrîurire asupra dezvoltării culturii şi ştiinţei din ţara noastră.

Aducînd o preţioasă contribuţie la dezvoltarea patrimoniului ştiinţei universale, Universitatea ieşeană a făcut cunoscute, peste graniţele ţării, cu multe decenii în urmă, capacitatea, hărnicia şi talentul poporului nostru.

Alături de ştiinţe ca fizica, matematica, geologia şi altele, chimia — predată iniţial împreună cu fizica, în clasele superioare ale Academiei Mihăilene — cunoaşte, datorită unor oameni de ştiinţă progresişti, o dezvoltare rapidă.

Înţelegînd importanţa chimiei în pregătirea tinerilor şi pentru dezvoltarea economiei ţării, Ştefan Micle, primul profesor de chimie de la Universitatea din Iaşi scindează, în anul 1878, catedra de fizică şi chimie în două catedre de sine stătătoare, încredinţînd catedra de chimie tînărului chimist moldovean Petru Poni, reîntors cu cîţiva ani în urmă din străinătate.

Înfiinţarea unei catedre de chimie de sine stătătoare a însemnat o etapă importantă în dezvoltarea învăţămîntului chimic la Universitatea ieşeană.

Patriot înflăcărat, animat de o dorinţă fierbinte de a contribui la valorificarea bogăţiilor ţării, Petru Poni depune stăruinţe neobosite pentru organizarea unor laboratoare în care tineretul să se poată instrui în condiţii mai bune şi în care să continue cercetările asupra mineralelor şi apelor minerale din ţara noastră, începute în condiţii extrem de grele în anul 1866, ca profesor la şcoala militară. Chiar de la început, Petru Poni se afirmă ca un luptător neobosit pentru progres, pentru promovarea ştiinţei. La numai două luni de la numirea ca profesor de chimie la Universitatea din Iaşi, Petru Poni arată într-un raport către Ministerul Instrucţiunii Publice:

„Nu ştim nici care este natura şi valoarea productelor minerale ale solului, nici calitatea reală a productelor noastre agricole, nici condiţiile ştiinţifice ale agriculturii noastre, nu cunoaştem apele noastre minerale, într-un cuvînt, nimic din cele ce formează baza avuţiei noastre naţionale".

Îndată după înjghebarea unor modeste laboratoare de chimie, Petru Poni dezvoltă cercetările în legătură cu cunoaşterea mineralelor şi rocilor din ţară, cercetează cu o deosebită pasiune ţiţeiul şi natura hidrocarburilor din compoziţia acestuia.

În anul 1892, Anastasie Obregia, profesor la noua catedră de chimie organică, începe, cu mult entuziasm, organizarea unui laborator de cercetări în acest domeniu. La început, într-un modest laborator de pe strada Muzelor, iar din anul 1897, în noua clădire a Universităţii, Anastasie Obregia aduce importante contribuţii la studiul diazoicilor, la obţinerea a noi stereoizomeri, studiază acţiunea izosuifocianaţilor asupra oximelor, fenomenele de orientare la derivaţii fenolici în condensarea lor cu acizii fenilglicolici etc.

Creatorul şcolii de chimie organică din Iaşi şi-a împletit în mod armonios activitatea teoretică cu cea practică. Din iniţiativa acestuia şi a lui Petru Poni, la Iaşi a început încă din anul 1903 predarea unor cursuri de tehnologie şi chimie a petrolului, cu caracter aplicativ.

În urma străduinţelor neîntrerupte ale lui Anastasie Obregia şi Petru Poni, în cadrul Facultăţii de ştiinţe ia fiinţă, în anul 1912, o catedră de chimie tehnologică. Anastasie Obregia, primul profesor la această catedră — a dat o dezvoltare deosebită studiului petrolului, iniţiind şi numeroase cercetări asupra acestei preţioase bogăţii a ţării.

Un an mai tîrziu, în 1913, Petru Bogdan, reîntors din străinătate, devine titularul primei catedre de chimie fizică din ţară. Petru Bogdan conduce şi ia parte activă la o laborioasă activitate ştiinţifică, formînd numeroşi şi valoroşi oameni de ştiinţă, printre care R. Cernătescu, H. Hulubei, T. Ionescu şi alţii. Alături de Petru Poni şi Anastasie Obregia — pionieri ai chimiei în ţara noastră — Petru Bogdan este acela care a introdus studiul chimiei fizice în ţara noastră.

Pe lîngă faptul că au contribuit la promovarea învăţămîntului şi a cercetărilor ştiinţifice de chimie, cei trei înaintaşi au format dintre elevii lor oameni de ştiinţă care au dezvoltat învăţămîntul şi activitatea ştiinţifică în diferite domenii ale chimiei. Drumul deschis de Petru Poni în domeniul chimiei anorganice a fost lărgit şi dezvoltat de către Gh. Spacu, care şi-a început activitatea didactică şi ştiinţifică la Iaşi, R. Cernătescu, A. Ablov, R. Rîşcanu şi alţii. Catedra de chimie anorganică şi analitică a fost condusă, pînă în anul 1958, de regretatul profesor R. Cernătescu, a cărui personalitate poate fi caracterizată prin îmbinarea armonioasă a două trăsături: aceea de savant şi de luptător pentru triumful cauzei clasei muncitoare.

Trăind şi activînd într-o perioadă istorică de frămîntări politice şi sociale, R. Cernătescu şi-a însuşit din tinereţe ideologia marxist-leninistă, căutînd să insufle colaboratorilor săi ideile progresiste de care era animat. El a fost primul profesor de chimie analitică de la Universitatea din Iaşi şi a desfăşurat o rodnică activitate ştiinţifică în domenii foarte

variate: chimie analitică, chimie fizică, chimie anorganică, chimie biologică etc.

Ca şi predecesorii săi, R. Cernătescu a format numeroşi discipoli. Sub conducerea sa ştiinţifică au fost elaborate numeroase lucrări de doctorat, iar în ultimul timp, lucrări de dizertaţie pentru obţinerea titlului de candidat în ştiinţe chimice. Încununare a activităţii sale este Institutul de chimie „Petru Poni" al Academiei R.P.R., Filiala Iaşi, institut modern creat de regimul nostru democrat popular, care a văzut în şcoala creată de profesorul R. Cernătescu o posibilitate de dezvoltare a cercetărilor chimice la Iaşi.

Dintre oamenii de ştiinţă care au continuat şi dezvoltat cercetările în domeniul chimiei organice şi chimiei tehnologice a fost prof. C. V. Gheorghiu şi alţii.

Pasionat şi entuziast în activitatea didactică şi ştiinţifică, prof. C. V. Gheorghiu, care a urmat profesorului Anastasie Obregia la catedra de chimie organică, a adus în decurs de peste 27 de ani de profesorat (pînă în 1956), o remarcabilă contribuţie la dezvoltarea şcolii de chimie din Iaşi. În cercetarea ştiinţifică, prof. C. V. Gheorghiu a abordat şi rezolvat o serie de probleme din domeniul chimiei organice, atît teoretice — asupra clasificării unor mecanisme de reacţie — cît şi practice — în legătură cu chimioterapia. Sub îndrumarea neobosită a prof. C. V. Gheorghiu, numeroşi elevi au trecut cu succes examenul de doctorat, elaborînd preţioase lucrări ştiinţifice. Pe lîngă activitatea ştiinţifică concretizată într-un mare număr de lucrări originale, prof. C. V. Gheorghiu a depus o activitate rodnică pentru răspîndirea ştiinţei în păturile cele mai largi ale maselor populare, prin scrierea de articole şi broşuri de popularizare şi documentare ştiinţifică, prin conferinţe ştiinţifice şi mai ales prin sprijinirea revistei „V. Adamachi", la a cărei conducere a lucrat cu pricepere şi însufleţire timp de mai mulţi ani.

*
* *

De curînd, învăţămîntul chimic dezvoltat în cadrul Universităţii din Iaşi a împlinit 100 de ani. În toată această lungă perioadă, luptînd cu numeroase greutăţi de ordin material şi ideologic şi trecînd prin vremurile vitrege a două războaie, nu numai că a supravieţuit dar a continuat să se dezvolte pe o bază materialistă.

În procesul de dezvoltare a învăţămîntului şi a cercetărilor în domeniul chimiei, un rol important l-a avut reforma învăţămîntului din anul 1948. Cercetarea ştiinţifică şi munca didactică au fost aşezate pe o bază materialist-dialectică, ceea ce a contribuit la lărgirea orizontului de cercetare şi la îmbunătăţirea activităţii didactice. Oamenii de ştiinţă din domeniul chimiei — ca şi colegii lor din celelalte domenii — au primit un preţios ajutor prin cunoaşterea şi însuşirea experienţei savanţilor sovietici.

Toate acestea se reflectă din ce în ce mai vizibil în activitatea care se desfăşoară, atît prin pregătirea tinerelor cadre de specialişti în chimie, cît şi în cercetarea ştiinţifică.

Sesiunea ştiinţifică jubiliară a Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, care s-a desfăşurat în zilele de 28—30 octombrie 1960, a constituit, pe de o parte o cinstire binemeritată a realizărilor valoroase în multe domenii ale învăţămîntului şi ştiinţei de la Universitatea ieşeană, iar pe altă parte o afirmare a rodnicei activităţi prezente.

Lucrările secţiei de ştiinţe chimice s-au desfăşurat în trei subsecţii: subsecţia de chimie analitică, chimie fizică, chimie anorganică şi industrii anorganice, subsecţia de chimie organică şi industrii chimice organice şi subsecţia de chimie biologică.

În aceste subsecţii, alături de chimiştii ieşeni, continuatori ai lui R. Cernătescu, C. V. Gheorghiu şi ai altor înaintaşi, un mare număr dintre cei mai remarcabili chimişti din ţară, academicieni, membri corespondenţi ai Academiei R.P.R., profesori universitari şi alţi oameni de ştiinţă de la diferite institute de învăţămînt superior şi de cercetări ştiinţifice au prezentat importante comunicări.

La unele şedinţe ale subsecţiei de chimie analitică, chimie fizică, chimie anorganică şi industrii anorganice au participat şi oaspeţi de peste hotare.

În continuare, vor fi menţionate comunicările prezentate în secţia de ştiinţe chimice.

A. În cadrul subsecţiei de chimie fizică, chimie anorganică, chimie analitică şi industrii anorganice, a fost prezentat cel mai mare număr de comunicări din domeniile amintite.

Din domeniul chimiei fizice au fost prezentate următoarele comunicări:

I. G. Murgulescu, S. Sternberg: **Proprietăţile termodinamice de exces ale amestecurilor binare de săruri topite.**

I. G. Murgulescu, D. Cismaru: **Cinetica reducerii oxidului de plumb cu hidrogen.**

I. Cădariu, T. Goina: **Măsurători termice în sistemul Al^{3+} — oxiacizi organici.**

E. Papafil, C. Beldie: **Repartiţia sărurilor alcaline în sistemul apă-fenol în echilibru la diferite temperaturi.**

T. Săveanu, I. Ibănescu, M. Vasiliu, R. Tudose: **Influenţa rugozităţii în absorbţie.**

V. Ababi, A. Popa: **Studiul echilibrului sistemului ternar: acid lactic-apă-solvent organic.**

E. Ruckenstein: **Cu privire la mecanismul transferului de căldură în cazul unui strat fluidizat.**

În domeniul chimiei anorganice au fost prezentate următoarele comunicări:

R. Ripan, G. Marcu: **Rezultate asupra structurii izo şi heteropolicombinaţiilor.**

C. G. Macarovici: **Combinaţiile complexe ale sărurilor metalice cu derivaţi diamino-difenilici.**

R. Ralea, A. Popa: **Cercetări asupra complexării în soluţie a grupelor cu mai multe puncte coordinative posibile.**

El. Bogdan, O. Vicol: **Săruri simple şi complexe ale acidului ftalic.**

În domeniul chimiei analitice a fost prezentat cel mai mare număr de comunicări de la această subsecție. Citățm:

E. Popper, L. Popa, L. Proinov, L. Roman, V. Junie, P. Crăciuneanu: **Comportarea unor cationi grei față de cîțiva reactivi organici.**

Gr. Popa, D. Negoianu, C. Luca, Gh. Baiulescu: **Studii spectrofotometrice ale combinațiunii complexe a Ga (11) cu quercetina.**

Gr. Popa, I. Paralescu, Gh. Baiulescu: **Studii spectrofotometrice asupra complexului Pd (11) cu cromotrop 2R.**

R. Ralea, Gh. Burlacu: **Cercetări polarografice și oscilografice în domeniul curenților micști. II. Asupra reacției la electrodul de mercur a ionilor CrO_4^{2-} în prezența ionilor S^{2-}.**

C. Liteanu, D. Cormoș: **Despre unele probleme ale metodei de calcul al punctului de echivalență în titrarea potențiometrică prin procedeul celor mai mici pătrate.**

V. Armeanu, V. Brăteanu, R. Olteanu: **Studiul spectrofotometric al unor combinații complexe obținute cu izomerii fenilendiaminei.**

M. Dima, M. Mavrodin, Adr. Carpov, I. Petraru: **Asupra determinării capacității de schimb a schimbătorilor de anioni.**

R. Ralea, E. Siminiuc: **Cercetări polarografice asupra aplicării analitice a fenomenelor de oxidare și reducere care au loc concomitent.**

S. Fișel, D. Giurgiu: **Studiul cromatografic pe hîrtie al fenoxiacetaților de mangan, cobalt, nichel, cupru, zinc și cadmiu.**

Gh. Ghimicescu, C. Musteață, E. Dumbravă: **Contribuții la studiul microdeterminării fluorului.**

În domeniul industriilor anorganice au fost făcute următoarele comunicări:

C. G. Macarovici, D. Macarovici: **Studiul termografic și röntgenografic al procesului de deshidratare și descompunere termică a unui carbonat bazic de magneziu.**

C. Calistru, C. Leonte: **Contribuții la studiul cineticii procesului de caustificare a soluțiilor de carbonat de sodiu.**

S. Solacolu, R. Dinescu: **Rolul echilibrelor termice în cinetica reacțiilor de ardere a maselor ceramice din sistemele: $Me_2O—Al_2O_3—SiO_2$.**

M. Dima, I. Scondac, I. Petraru: **Asupra schimbătorilor de cationi pe bază de fenol.**

B. În cadrul subsecției de chimie organică și industrii chimice organice au fost prezentate lucrări care se referă la studiul teoretic al unor reacții din chimia organică, la sintetizarea unor noi compuși ca și la dezvoltarea industriilor chimice organice.

În domeniul chimiei organice au fost prezentate următoarele comunicări:

I. Matei, T. Lixandru, E. Comăniță: **Mecanismul reacției de condensare a acenaftenchinonei cu p-aminofenol în prezența sărurilor complexante.**

I. V. Nicolescu, M. Iovu: **Sinteza izodecenelor și izopentadecenelor la presiune joasă cu catalizator halogenuri-alchil-aluminici.**

M. Ionescu, I. Goia, H. Mantsch: **Studiul tioacridonelor halogenate.**

I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, E. Rucinschi: **Sinteza unor derivați benzpiridazinici.**

C. Bodea, M. Răileanu: **Despre fentiazone. Asupra adiției de hidracizi la fentiazone.**

I. Zugrăvescu, M. Petrovanu: **Acizii hidroxamici și oxime derivate de la acizii beta-aroil-acrilici (V).**

Al. Silberg, I. Simiti: **Contribuții la studiul tiazolilor. Asupra obținerii unor halogeno-metil-tiazoli și asupra comportării lor.**

B. Arventiev, M. Leonte, H. Offenberg: **Obținerea unor derivați ai acidului fenoxiacetic.**

L. Almași, A. Rantz: **Clorurile de sulfuril arilici și refracția lor moleculară.**

L. Almași, A. Rantz: **Esteri ditiofosforici micști.**

C. H. Budeanu: **Coloranții azoici derivați din** p-aminoacetofenona.

L. Mândășescu, L. Stoicescu-Crivăț, I. Gabe: **Reactivitatea grupei metil în heterocicli (III). Coloranți cianinici derivați din 2-metil-benzodiazine.**

I. Zugrăvescu, C. Leonte, O. Petrovanu: **Asupra unor reacții de închidere a ciclului dicetohexahidro-pirimidinic.**

B. Arventiev, M. Strul, H. Wexler: **Condensarea acidului p-metil-amigdalic cu fenoli.**

I. Deneș, M. Fărcășanu: **Adiția clorurii acidului p-nitrobenzoil la baza metilenică a benztiazolului.**

Gh. Ghimicescu, C. Musteață: **O nouă metodă pentru determinarea valorii calorice a alimentelor și rațiilor alimentare.**

În domeniul industriilor chimice organice au fost prezentate lucrările:

I. Matei, El. Cocea, A. Caraculacu, A. Petruș: **Cauciucuri și spume poliuretanice.**

I. V. Nicolescu, A. Popescu: **Studiul catalizatorilor utilizați în procesul de aromatizare a hidrocarburilor din țiței.**

G. Alexa, G. Chiriță, A. Chiriță, H. Hass, V. Nănescu, G. Nănescu: **Considerații asupra tăbăcirii combinate formol-uree-crom a pielilor pentru fețe.**

C. Strub, I. Iaroșinschi-Drabic, D. Iuchum, C. Maga: **Contribuții la creșterea randamentului în suprafață în faza uscării pielilor tăbăcite în crom.**

C. În cadrul subsecției de chimie biologică au fost prezentate următoarele lucrări:

R. Cernătescu, M. Poni, Al. Gaiginschi, I. Roman, N. Stavri, S. Timoșca, C. Radu: **Valoarea imunizantă a unei variante de bacil tuberculos, obținută sub acțiunea tricloriodpiridinei, după ce a fost modificată prin hibridizare vegetativă.**

Cr. Simionescu, El. Calistru, N. Simionescu: **Studiul unor transformări chimice în timpul**

dezvoltării tumorilor produse de bacterium tumefaciens.

I. Zugrăvescu, S. Avramovici: **Tiosemicarbazone nesaturate și produse de ciclizare.**

E. Văscăuțanu, El. Bogdan, M. Motaș, O. Vicol: **Studiul compușilor acidului nicotinic cu acidul fosforic și al rolului lor în biochimie.**

C. H. Budeanu, I. Druță: **Sinteze de substanțe anticancerigene (1). Derivați ai acidului glutamic.**

R. Cernătescu, M. Poni, Al. Gaiginschi, I. Roman, N. Stavri, S. Timoșca, C. Radu: **Revenirea patogenității unei variante de bacil tuberculos obținută sub acțiunea tricloriodpiridinei, prin hidratare vegetativă.**

C. Leonte, O. Petrovanu, I. Zugrăvescu: **O metodă nouă de obținere a N-benzil-β-clorpropionamidei.**

E. Văscăuțanu, V. Jurcă, V. Artenie: **Cercetări asupra proprietăților unor compuși organici cu acțiune la plante.**

C. H. Budeanu, El. Budeanu, Al. Gaiginschi, I. Radu, S. Timoșca: **Asupra unor hidrazone și tiouree cu activitate antituberculoasă.**

Z. Covăsneanu, M. Sucmanschi, A. Pîrîianu: **Modificările activității colinsterazice din țesuturi sub influența benzidinei.**

El. Budeanu: **Studiul influenței derivaților hidrazidei izonicotinice asupra fermenților din sucurile digestive (1).**

C. H. Budeanu, I. Druță, A. Gaiginschi, I. Radu: **Izonicotinoilhidrazone derivate de la 5-aril-azovaniline și activitatea lor antituberculoasă (XVIII).**

E. Văscăuțanu, V. Jurcă, M. Apăvăloaie: **Studiul variației concentrației fosforului în sînge la crapii din iazurile din Moldova.**

C. H. Budeanu, E. Budeanu: **Contribuții la sinteza substanțelor cu acțiune antibacteriană și la studiul relației dintre structura chimică și activitatea față de germenii patogeni.**

E. Budeanu, A. Gaiginschi, I. Radu: **Asupra produselor de reacție între rimifon și aldehide aromatice și studiul activității lor în tuberculoza experimentală.**

La capătul a 100 de ani de existență a învățământului chimic la Universitatea „Al. I. Cuza" din Iași, chimiștii din toată țara și-au manifestat profunda recunoștință pentru străduaniile înaintașilor lor progresiști — Petru Poni, Anastasie Obregia, Petru Bogdan **și alții — care, în condiții extrem de grele, au muncit neobosit pentru progresul științei și culturii din țara noastră.**

Comunicările prezentate în secția de științe chimice de către cadrele didactice și științifice de la universitățile „Al. I. Cuza" din Iași, „C. I. Parhon" din București, „Babeș-Bolyai" din Cluj și alte institute de învățămînt superior, institute ale Academiei R.P.R. și ale unor filiale din țară au stîrnit un viu interes printre participanții la sesiune și au prilejuit interesante discuții prin care s-au făcut aprecieri asupra lucrărilor și s-au dat prețioase sugestii pentru lărgirea și adîncirea unor cercetări. În discuții a fost, de asemenea, arătată marea însemnătate practică a unor lucrări pentru dezvoltarea industriei noastre chimice aflată în plin avînt.

Prin tematica și nivelul la care s-au prezentat lucrările, sesiunea științifică jubiliară ocazionată de sărbătorirea centenarului Universității ieșene a constituit o vie cinstire a tradițiilor progresiste ale învățămîntului nostru chimic, oglindind în același timp grija partidului și guvernului nostru pentru crearea celor mai favorabile condiții pentru dezvoltarea științei și culturii din patria noastră. După 16 ani de existență a puterii populare este evidentă înflorirea instituțiilor de înaltă cultură, dezvoltarea nelimitată a mișcării științifice, pătrunderea culturii în masele largi populare. Pătrunși de concepția materialist-dialectică, oamenii de știință, îndrumați de Partidul Muncitoresc Romîn, participă activ la ridicarea culturală a poporului, la construirea socialismului, la instaurarea păcii între popoare.

Mărețele perspective de dezvoltare a economiei și culturii indicate de Congresul al III-lea al P.M.R. constituie pentru oamenii de știință din universitatea noastră un prețios far călăuzitor al activității lor pusă în slujba poporului, a construirii socialismului și a păcii.

CU PRIVIRE LA FLUIDIZAREA CU GAZE A UNUI STRAT DE PARTICULE SOLIDE

I. Teoreanu

I. Studiul structurii stratului fluidizat cu gaze constituie obiectul multor cercetări, dată fiind influenţa sa directă asupra proceselor care au loc în strat.

Cercetări experimentale [1] au arătat că, în cazul fluidizării cu gaze, particulele solide formează „pachete" de particule, iar o parte din gaz străbate stratul sub formă de bule; se spune că stratul are o structură neomogenă. Ca urmare a structurii neomogene a stratului fluidizat cu gaze, apar dificultăţi în studierea gazodinamicii acestuia. În literatură există încercări de a stabili, pe baza datelor experimentale, relaţii între viteza gazului şi expandarea stratului.

Într-o lucrare mai recentă [2], cercetînd structura stratului fluidizat cu gaze, P. J. Backer şi P. M. Heertjes remarcă existenţa în strat a trei zone :

a) o primă zonă — lîngă sită— în care fracţia de goluri scade cu cît ne îndepărtăm de sită ;

b) o a doua zonă — cea mai importantă şi pe care autorii au numit-o zonă de lucru — în care fracţia de goluri este practic constantă şi

c) o a treia zonă — care se termină la suprafaţa stratului — în care fracţia de goluri creşte pînă la o valoare egală cu unitatea.

Pentru zona de lucru, Backer şi Heertjes stabilesc, pe cale experimentală, expresia * :

$$(\varepsilon - \varepsilon_{min}) = C(W - W_{min}), \qquad (1)$$

în care :

ε este fracţia de goluri a zonei de lucru ;

ε_{min} — fracţia de goluri la începutul fluidizării ;

W — viteza gazului în stratul fluidizat, raportată la întreaga secţiune ;

W_{min} — viteza minimă de fluidizare ;

C — o constantă de proporţionalitate.

În lucrarea de faţă ne propunem să stabilim prin calcul o ecuaţie a stratului fluidizat cu gaze, valabilă pentru domeniul caracterizat prin viteze nu prea mari ale gazului, folosind datele experimentale de care dispunem pentru verificarea sa. În acest scop se foloseşte ideea de bază dezvoltată în lucrarea [3].

Plecînd de la constatarea că mişcarea bulelor de gaz, în zona de lucru, este uniformă [2], se poate scrie pentru timpul în care acestea parcurg zona menţionată :

$$\tau = \frac{h}{\tilde{u}}, \qquad (2)$$

în care :

h este înălţimea zonei de lucru ;

$\tilde{u}$ — viteza bulelor de gaz în zona de lucru.

Pentru acelaşi timp τ, se mai poate scrie :

$$\tau = \frac{V_n}{Q}, \qquad (3)$$

în care :

V_n este volumul bulelor de gaz în zona de lucru ;

Q — debitul de gaz, care străbate stratul sub formă de bule.

Eliminînd τ din (2) şi (3), se obţine :

$$\frac{V_n}{Q} = \frac{h}{\tilde{u}}. \qquad (4)$$

Pornind de la ideea că, în cazul fluidizării cu gaze, particulele solide formează „pachete" caracterizate printr-o fracţie de goluri ε_p, iar o parte din gaz străbate stratul sub formă de bule, se poate scrie pentru bilanţul gazului :

$$\varepsilon_p(V_1 - V_n) + V_n = \varepsilon V_1, \qquad (5)$$

din care rezultă că :

$$V_n = V_1 \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p}, \qquad (5')$$

unde V_1 este volumul zonei de lucru.

Pe de altă parte :

$$Q = WS_t - W_f S_t, \qquad (6)$$

în care :

W_f este viteza gazelor care curg prin pachetele de particule, raportată la întreaga secţiune a stratului ;

S_t — aria secţiunii transversale a stratului.

Din expresiile (4), (5) şi (6) şi ţinînd seamă de faptul că :

$$V_1 = S_t \cdot h, \qquad (7)$$

se obţine :

$$(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{1 - \varepsilon_p}{\tilde{u}} (W - W_f). \qquad (8)$$

* Dacă înălţimea stratului este suficientă şi sita pe care se plasează stratul fluidizat asigură o uniformă distribuţie a gazului în strat, pentru viteze moderate ale gazului zona de lucru ocupă aproape întregul strat ; aceasta justifică extinderea relaţiei (1) la întregul strat fluidizat.

Comparînd această relaţie cu expresia stabilită pe cale experimentală de P. J. Backer şi P. M. Heertjes, ajungem la concluzia că, cel puţin în domeniul de viteze la care se referă lucrarea [2], sînt satisfăcute condiţiile :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{min}, \qquad W_l = W_{min} \cdot \tag{9}$$

Reprezentările grafice făcute pe baza datelor experimentale pe care le-am obţinut pentru straturi formate din materiale diferite (fig. 1), confirmă — pentru viteze nu prea mari ale gazului — concluzia concretizată în condiţiile (9). Rezultă de aici că în acest domeniu de viteze, pachetele de particule, cu creşterea debitului de gaz, rămîn practic neexpandate faţă de starea lor iniţială ($\varepsilon_p = \varepsilon_{min}$) ; ca urmare, creşterea debitului de gaz, care trece prin strat, conduce la creşterea neomogeneităţii stratului. Este de presupus că acesta este domeniul, care aşa cum s-a arătat în [4], se caracterizează prin existenţa neomogeneităţilor stabile**. Trebuie menţionat, de asemenea, faptul că reprezentările grafice din fig. 1 pun în evidenţă prezenţa, la viteze mai mari ale gazului, a unui domeniu care se caracterizează prin aceea că „pachetele" de particule nu rămîn neexpandate. *** Momentul de tranziţie, de la un domeniu la altul, se caracterizează printr-o anumită valoare a vitezei de fluidizare, dependentă de diametrul particulelor solide şi de diametrul coloanei în care are loc fluidizarea (tab. 1).

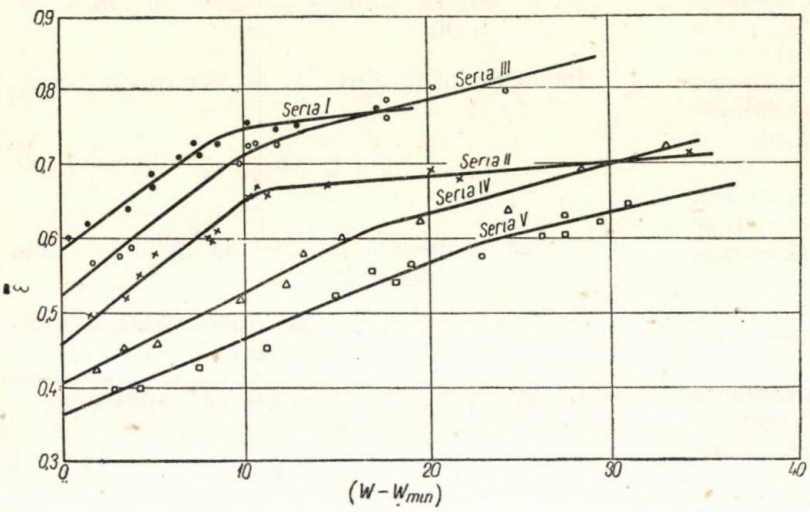


Fig. 1

Subliniem în plus posibilitatea ca, pe baza unor reprezentări de felul celor din fig. 1 şi a expresiei (8), să se obţină informaţii asupra vitezei de mişcare a bulelor de gaz într-un strat fluidizat — pentru viteze de fluidizare nu prea mari — mărime care, după cît se pare, este strîns legată de viscozitatea stratului fluidizat, de amestecarea în strat a solidului şi gazului precum şi de intensitatea proceselor care au loc în strat fluidizat.

II. Pe baza celor arătate mai înainte, apare posibilitatea determinării prin calcul a gradului de neomogeneitate a stratului — pentru domeniul de fluidizare caracterizat prin vi-

** De altfel, toate ipotezele şi simplificările introduse în calcul sînt posibile numai într-un asemenea caz.

*** Se pare că acest domeniu corespunde prezenţei în strat a neomogeneităţilor instabile ; existenţa acestui domeniu a fost pusă în evidenţă — aducîndu-se argumente cu caracter teoretic — şi în lucrarea [4].

Tabela 1

Nr. seriei	ε_p	ε_{min}	Abaterea lui ε_p faţă de ε_{min}, în %	$\widetilde{u_1}$ [cm/s]	$\widetilde{u_2}$ [cm/s]	Valoarea de tranziţie pentru ε	Valoarea de tranziţie pentru $(W-W_{min})$ [cm/s]	Natura materialului	d, [mm]	D, [mm]
I	0,59	0,59	0	21,50	21,50	0,745	8,60	Făină brută de ciment	3.10^{-3}	56
II	0,460	0,416	+10,57	27,0	29,2	0,662	10,50	Bicarbonat de sodiu	7.10^{-2}	43
III	0,525	0,536	− 2,05	23,75	23,20	0,720	10,30	Făină brută de ciment	3.10^{-2}	43
IV	0,403	0,406	− 0,246	49,70	49,70	0,610	17,00	Sămînţă de mac	0,925	56
V	0,365	0,385	− 5,44	63,50	61,40	0,585	22,00	Sămînţă de mac	0,925	43

Observaţii :

Fracţia de goluri pentru seriile de făină brută de ciment ţine seamă şi de porozitatea materialului.

ε_{min} este determinat în mod direct, pe cale experimentală.

ε_p este determinat pe baza curbelor din fig 1.

$\widetilde{u_1}$ şi $\widetilde{u_2}$ se determină din panta curbelor din fig. 1 — în domeniul de viteze mici ale gazului — pe baza relaţiei (8), folosind respectiv valorile date pentru ε_p şi ε_{min}.

teze nu prea mari ale gazului. Vom defini gradul de neomogeneitate a stratului fluidizat prin raportul dintre cantitatea de gaz care se află în strat sub formă de bule şi cantitatea totală de gaz ; pornind de la această definiţie rezultă că :

$$\eta = \frac{V_n}{\varepsilon V_1} . \qquad (10)$$

Din expresia (10), împreună cu relaţia (5'), stabilită pentru bilanţul gazului din strat, se obţine

$$\eta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon (1 - \varepsilon_p)} . \qquad (11)$$

Această relaţie poate fi scrisă, ţinînd seamă de prima din condiţiile (9), şi sub forma **** :

$$\eta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{min}}{\varepsilon (1 - \varepsilon_{min})} . \qquad (11')$$

Reprezentînd grafic expresia (11), punînd pe abscisă fracţia de goluri ε şi pe ordonată gradul de neomogeneitate η a stratului, se obţine familia de curbe din fig. 2, fiecare curbă find caracterizată printr-o valoare a fracţiei de goluri ε_p în „pachetele" de particule. Se observă că gradul de neomogeneitate, pe de o parte creşte cu expandarea stratului fluidizat — la aceeaşi valoare pentru ε_p, pe de altă parte scade cu creşterea lui ε_p la o aceeaşi valoare a expandării stratului.

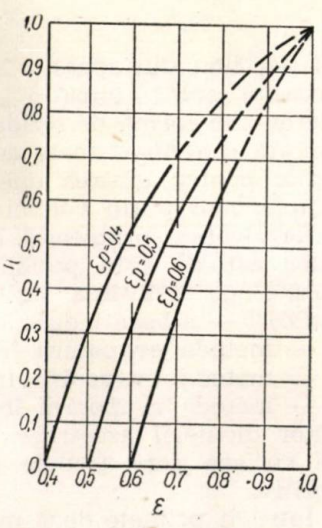


Fig. 2

În concluzie, rezultă că, în cazul fluidizării neomogene, există două domenii de fluidizare. Tranziţia de la un domeniu de fluidizare la celălalt se caracterizează printr-o anumită valoare a vitezei de fluidizare. Materialul experimental de care dispunem arată că această viteză este dependentă de diametrul particulelor solide şi de diametrul coloanei în care are loc fluidizarea ; expresia criterială a acestei dependenţe poate fi scrisă sub forma :

$$E = f\,(\mathrm{Ga}, Z) . \qquad (14)$$

Pentru domeniul de fluidizare caracterizat prin viteze nu prea mari ale gazului, s-a putut stabili, prin calcul, relaţia :

$$(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{1 - \varepsilon_p}{\tilde{u}} (W - W_f) , \qquad (8)$$

în care — comparînd cu datele experimentale :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{min} , \qquad (9)$$
$$W_f = W_{min}$$

De asemenea, s-a putut stabili, pentru acelaşi domeniu de viteze ale gazului, o expresie pentru gradul de neomogeneitate ***** :

$$\eta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{min}}{\varepsilon (1 - \varepsilon_{min})} . \qquad (11'')$$

Posibilitatea de a evalua gradul de neomogeneitate a stratului fluidizat prezintă interes din punct de vedere practic, întrucît valoarea acestuia dă indicaţii asupra intensităţii proceselor fizice şi chimice care pot avea loc în strat.

Notaţii

ε — fracţia de goluri a stratului fluidizat ;
ε_{min} — fracţia de goluri la trecerea stratului în stare de fluidizare ;
W — viteza gazului în stratul fluidizat raportată la întreaga secţiune ;
W_{min} — viteza minimă de fluidizare ;
C — constantă de proporţionalitate ;
h — înălţimea zonei de lucru ;
$\tilde{u}$ — viteza bulelor de gaz ;
V_n — volumul bulelor de gaz în zona de lucru ;
Q — debitul de gaz care străbate stratul sub formă de bule ;
ε_p — fracţia de goluri în „pachetele" de particule ;
V_1 — volumul zonei de lucru ;
S_t — suprafaţa secţiunii transversale a stratului ;
W_f — viteza gazelor care curg prin „pachetele" de particule, raportată la întreaga secţiune a stratului ;
η — gradul de neomogeneitate a stratului ;
G — debitul de gaz care trece prin strat ;
c — căldura specifică a gazului ;
α_p — coeficient de transfer de căldură ;
ξ — fracţiunea din debitul de gaz care străbate „pachetele" de particule ;
$W^* \equiv \frac{W}{\tilde{u}}$ — raport de viteze ;

**** Pe baza relaţiilor stabilite în lucrarea [4], pentru transferul de căldură dintre gaz şi particule solide într-un strat fluidizat, cînd

$$\frac{Gc}{\alpha_p A} \ll \frac{\xi}{1 - \xi} , \qquad (12)$$

se poate scrie, de asemenea, pentru gradul de neomogeneitate, următoarea expresie, care ne dă posibilitatea unei verificări bazate pe măsurători termice:

$$\mathrm{Nu} \approx \frac{W^* - \eta}{\eta} \cdot F\,\mathrm{Pe} \cdot \qquad (13)$$

***** Expresiile (8) şi (11') sînt valabile în cazul în care zona de lucru ocupă întreg stratul fluidizat.

$\mathrm{Nu} \equiv \frac{\alpha_p d}{\lambda}$ — numărul lui Nusselt ;

$F \equiv \frac{S_t}{A}$ — raport geometric fără dimensiuni ;

$\mathrm{Pe} \equiv \frac{Wd}{a}$ — numărul lui Péclé ;

d — diametrul particulei solide ;

λ — conductibilitatea termică ;

$a = \frac{\lambda}{c\gamma_g}$ — difuzivitate termică ;

γ_g — greutatea specifică a fluidului ;

A — suprafața particulelor solide ;

$E \equiv \frac{W_{cr}}{(\nu g)^{1/3}}$ — număr fără dimensiuni ;

ν — viscozitatea cinematică a gazului ;

g — accelerația gravitației ;

W_{cr} — viteza de tranziție a gazului ;

$\mathrm{Ga} \equiv \frac{gd^3}{\nu^2}$ — numărul lui Galileu ;

$Z \equiv \frac{d}{D}$ — raport geometric fără dimensiuni ;

D — diametrul coloanei.

BIBLIOGRAFIE

1. Wilhelm R. H., Kwauk M., Chem. Eng. Progress *44*, p. 201, 1948.
2. Backer P. J., Heertjes P. M., Brit. Chem. Eng., nr. 5, p. 240, 1958.
3. Planovski A. N., Martiușin I. G. ș.a., „Studiul gazodinamicii și transferului de căldură, cu aplicație la aparatele cu contact în contracurent", Moscova, 1959.
4. Ruckenstein E., Teoreanu I., Rev. de Chimie *XI*, nr. 3, p. 137—143, 1960.

METODĂ NOUĂ PENTRU OBȚINEREA SODEI CAUSTICE ANHIDRE

Ing. I. Peteu

Soda caustică anhidră se obține sub formă de leșie, fie că se utilizează procedeul prin caustificarea sodei calcinate cu var, fie că se utilizează procedeul electrolitic. În primul caz se obține o soluție de 650 g NaOH/l.

Pentru obținerea sodei caustice anhidre, și într-un caz și în celălalt, se utilizează în prima fază evaporarea în aparate tubulare folosind ca agent de încălzire aburul, operație din care rezultă un produs conținînd 1 220 g NaOH/l. În a doua fază, pentru deshidratarea completă, se folosește încălzirea în căldări de fontă, avînd ca agent de încălzire un combustibil uzual : cărbune, păcură sau gaz natural.

Faza întîia — concentrarea leșiilor — pînă la 1 220 g NaOH/l a făcut în decursul timpului progrese importante, ajungînd, în cazul instalațiilor cu trei corpuri de încălzire, la un consum de circa 0,4 t abur/t apă evaporată. Construcția aparaturii folosite nu a corespuns evoluției tehnicii.

Aparatele de evaporare sînt și astăzi, în privința volumului și a cantității de materiale necesare construcției lor, de dimensiuni foarte mari ; ele impun un efort de investiții ce nu-și găsește justificare decît în faptul că nu există o altă aparatură industrială pusă la punct pentru acest scop, cer o întreținere costisitoare și au o exploatare destul de complicată. Prelucrarea unei tone de sodă caustică din leșie de 50% necesită circa 500 kg combustibil convențional, iar a unei soluții de 70%, 200 kg combustibil convențional ; căldările de topire sînt utilizabile în medie circa 180 zile de lucru ; soda caustică care se obține este impurificată cu fier luat din aparatură, a cărui îndepărtare necesită sulf ; circa 5% din producție se pierde sub formă de reziduuri sau trebuie prelucrată din nou ; toate acestea justifică eforturile pentru găsirea unei aparaturi noi mai simple, mai puțin voluminoase și mai ieftine.

Rezolvarea problemei în lumina cunoștințelor actuale este posibilă prin trei metode bazate pe folosirea leșiei conținînd 650 g NaOH/l — o leșie industrială suficient de pură:

— metoda evaporării în film ;

— metoda evaporării într-un atomizor ;

— metoda evaporării într-un sistem asemănător distilării azeotrope, în care antrenantul dă cu apa care trebuie izolată, un azeotrop pozitiv.

Întrucît primele două metode se află în stadiu de experimentare, ne vom limita la expunerea metodei a treia, care și-a găsit aplicare în practică și care furnizează date permițînd proiectarea unei instalații industriale.

Experimentările mai vechi au arătat că dacă unei soluții de sodă caustică i se adaugă o cantitate calculată de petrol și se distilă amestecul în timp ce se agită, petrolul și apa sînt distilate în cantitate corespunzătoare greutății lor moleculare și tensiunii lor de vapori.

Cercetările au confirmat faptul că petrolul este un bun antrenant, care nu reacționează cu NaOH în limitele punctelor de fierbere între 180 și 250°C care permit un interval de tensiuni de vapori destul de larg, corespunzător cerințelor procesului de fabricație.

Se știe că leșia cu 50% NaOH se deosebește mult de leșia concentrată cu 70% NaOH, în

ceea ce privește temperatura de fierbere, iar pînă la hidroxidul de sodiu anhidru diferența este și mai mare (fig. 1). Deosebirea se

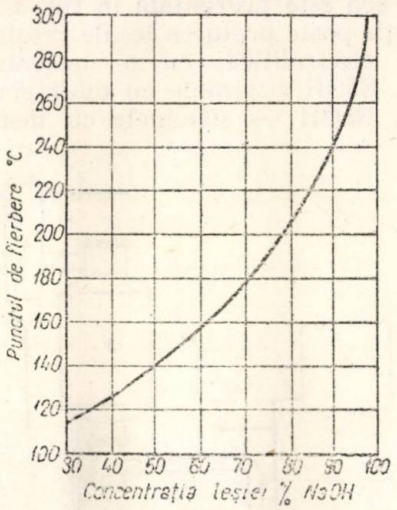


Fig. 1. Diferența de temperatură de fierbere dintre leșia concentrată cu 50% NaOH și cu 70% NaOH.

explică prin faptul că NaOH formează hidrați (mono pînă la heptahidrați) cristalizabili din leșiile de diferite concentrații.

Este necesar deci ca, pe lîngă căldura de evaporare a apei, să fie introdusă și căldura necesară deshidratării acestor hidrați. Intervalul larg al variației tensiunii de vapori într-o soluție de sodă caustică îngreunează alegerea antrenantului. Dacă, de exemplu, se alege o substanță care antrenează o mare cantitate de apă la temperatura de fierbere a unei leșii cu 50% NaOH, la temperatura de fierbere a unei leșii cu 90% NaOH această substanță este atît de volatilă încît antrenează numai o mică cantitate de apă. În acest caz consumul de combustibil este mare, deoarece pe de o parte se întrebuințează o prea mare cantitate de căldură pentru îndepărtarea resturilor de apă, iar pe de altă parte este necesară o cantitate sporită de antrenant pentru îndepărtarea unei unități de apă din soluție. Dacă se utilizează o substanță cu temperatura de fierbere înaltă, la temperaturile de fierbere relativ joase ale soluțiilor diluate de NaOH, tensiunea de vapori este atît de mică încît întreaga operațiune se reduce la o simplă distilare de apă.

Petrolul este antrenantul corespunzător scopului urmărit, deoarece fiind un amestec de mai multe hidrocarburi, tensiunea de vapori cuprinde întreaga gamă de temperaturi de fierbere ale soluției de sodă caustică, de la concentrația de 50% pînă la soda caustică anhidră. Experiențele au dovedit că o leșie cu 50% NaOH se poate deshidrata cu o proporție în greutate petrol/apă de 0,7/1. Raportat la soda caustică anhidră, necesarul de petrol este de 2 kg la 1 kg sodă caustică. Petrolul se poate separa din sodă caustică prin centrifugare, pînă la un rest de 1,8% sau chiar sub 0,1%, dacă, pe centrifugă, se spală cu un solvent — de exemplu, benzină ușoară. În acest caz se utilizează circa 45 kg benzină la 1 tonă sodă caustică (benzina poate fi recuperată prin distilare).

În fig. 2 se arată schematic o instalație industrială de obținere a sodei caustice anhidre, prin metoda de distilare azeotropă.

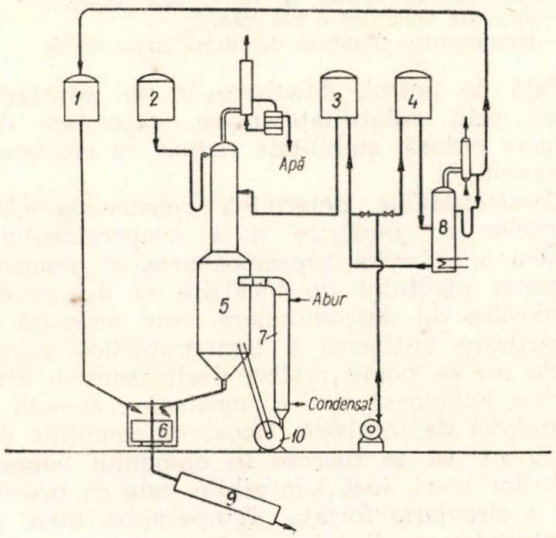


Fig. 2.
1 — benzină ; *2* — leșie ; *3* — petrol ; *4* — amestec petrol-benzină ; *5* — cazan de deshidratare ; *6* — centrifugă ; *7* — încălzitor ; *8* — recuperator de benzină ; *9* — uscător ; *10* — pompă de circulație.

În ceea ce privește materialul potrivit pentru construirea instalației, experiența a dovedit că acțiunea corosivă a sodei caustice nu se manifestă asupra cazanului de distilare dacă acesta este confecționat din oțel sau fontă și nici asupra coloanei de reflux dacă este construită din bronz de aluminiu. Celelalte părți ale aparaturii, venind în contact numai cu soda caustică solidă sau cu petrolul, pot fi confecționate din oțel. Se pare că petrolul are o acțiune protectoare în ceea ce privește coroziunea metalelor.

După procedeul vechi, minimul de căldură necesar pentru producerea unei tone de sodă caustică anhidră, folosind ca bază o soluție cu 75% NaOH, este de 925 000 cal, iar potrivit metodei noi, de circa 375 000 cal, adică circa 1/3 din cantitatea de combustibil necesară pentru obținerea unei tone de sodă caustică după metoda veche.

Soda caustică obținută nu conține alte impurități decît cele ale leșiei inițiale. Singura sursă de impurități o constituie petrolul, care prin utilizare repetată dă însă un produs complet alb. Aderarea petrolului de produs este

de cel mult 0,8% ; această cantitate poate fi redusă la 0,1%.

În ultima vreme au început să fie utilizate instalații în care purtătorul de căldură este dowtherm-ul (amestec eutectic de 73,5% difeniloxid și 26,5% difenil). Caracteristicile sale sînt următoarele :

— punct de topire 52°C ;
— punct de fierbere 275,3°C ;
— inflamabilitate 135°C ;
— autoaprindere 621°C ;
— congelare 12°C ;
— tensiune de vapori la 400°C 10,2 kg/cm² ;
— greutate specifică 1 070 kg/m³ ;
— temperatura maximă de lucru circa 400°C.

Față de petrol, dowtherm-ul se caracterizează prin volatilitate mare, capacitate de curgere redusă, stabilitate redusă cu creșterea temperaturii.

Caracteristicile determină construcția elementelor de încălzire și a evaporatorului ; pentru a se evita supraîncălzirea și descompunerea mediului de încălzire și depunerea produsilor de descompunere, este necesară o repartizare uniformă a temperaturilor. Acest lucru nu se poate realiza decît printr-o dispoziție judicioasă și o dimensionare corectă a suprafeței de încălzire. Deoarece condițiile de lucru cer să se lucreze în domeniul temperaturilor mari, însă admisibile, este de prevăzut o circulație forțată. Temperatura mare și volatilitatea mediului cer să se aleagă armături și organe de închidere corespunzătoare, de construcție îngrijită, capabile să evite pătrunderea mediului în focar. Riscul unei autoaprinderi la mers normal este evitat prin zona de siguranță între temperatura de lucru și punctul de autoaprindere. Focarul trebuie astfel construit încît să asigure o încărcare termică uniformă ; focăritul este ușor de condus și de reglat dacă se folosește încălzitul electric, sau, drept combustibili, gaz natural sau combustibil lichid. Schema unei instalații de acest gen este prezentată în fig. 3.

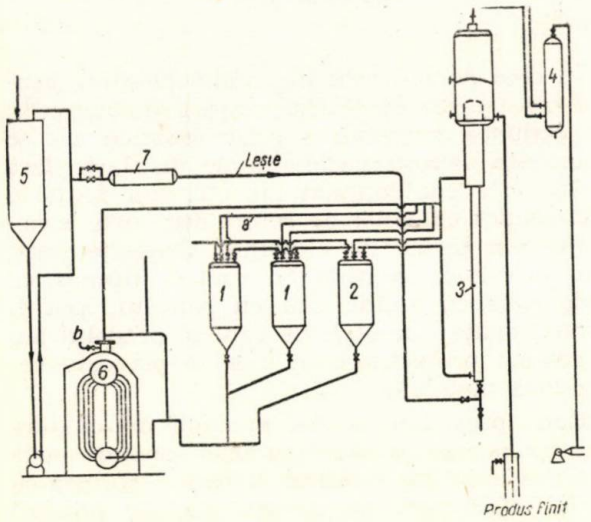


Fig. 3.
1 – condensator dowtherm ; *2* – rezervor dowtherm ; *3* – evaporator dowtherm ; *4* – condensator ; *5* – rezervor leșie ; *6* – cazan ; *7* – preîncălzitor.

Instalația poate prelucra leșiile rezultate prin procedee electrolitice: cu o concentrație de 12—14% NaOH sistemele cu diafragmă — cu 45—50% NaOH — sistemele cu mercur sau cu 45% — procedeul prin caustificare. Ar putea fi utilizată și leșia cu 70% NaOH, provenită dintr-o instalație de evaporare cu abur. Desigur că gradul de puritate a produsului depinde de puritatea leșiei.

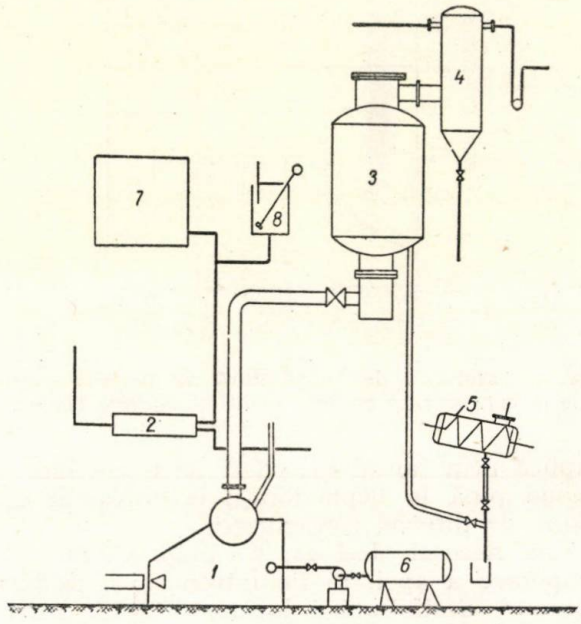


Fig. 4.
1 – generator de abur ; *2* – schimbător de căldură ; *3* – concentrator ; *4* – condensator ; *5* – rezervor pentru încălzire ; *6, 7, 8* – rezervoare pentru depozitare.

Oricare ar fi însă leșia care constituie baza, produsul final poate ajunge pînă la o concentrație de 98% NaOH, iar în cazul leșiilor foarte pure la 99,5%. Din studiul curbei de fierbere a leșiilor de sodă caustică se vede că urcarea temperaturii este progresivă cu creșterea concentrației, avînd la presiunea atmosferică un maximum de 520°C la 100% NaOH. Temperatura de solidificare atinge un maximum de 320°C la o concentrație de 74% pînă la 98% NaOH.

În fig. 4 se arată schema unei instalații semi-industriale cu dowtherm. Ea se compune din :

1. Generator de abur, cu anexele respective, în care este evaporat dowtherm-ul.

2. Schimbător de căldură, în care leșia diluată este preîncălzită cu abur.

3. Concentrator, compus din cameră de încălzire și dom pentru vapori.

4. Instalaţie de condensare pentru vapori reziduali.

5. Rezervor pentru acumularea leşiei finale fluide.

6. Rezervor pentru dowtherm.

7. Rezervor pentru leşie diluată.

8. Rezervor pentru reactivi.

9. Armături, conducte, instalaţie de control, măsură şi reglare.

Dowtherm-ul circulă în circuit închis, se evaporă în evaporator, se condensează pe suprafaţa de încălzire a concentratorului, după care curge din nou în evaporator sub formă de condensat. Dacă se utilizează circuit cu temperaturi pînă la 400°C se utilizează o circulaţie forţată.

Instalaţia prezintă următoarele avantaje :

1. Suprafaţa este redusă, ca urmare a unei dispoziţii raţionale şi compacte, realizîndu-se economie de suprafaţă clădită.

2. Conducerea instalaţiei este simplă şi economică, necesitînd personal redus.

3. Consumul de combustibil este redus.

4. Produsele care se obţin au concentraţii foarte ridicate : 99,5% NaOH.

Avantajele economice ale instalaţiei de concentrare cu dowtherm faţă de instalaţia de tip vechi cu căldări deschise reies din tabela 1. Ambele instalaţii folosesc leşie cu concentraţia de 43% NaOH ; cifrele au fost obţinute socotind 100% costurile pentru 1 tonă NaOH fără materie primă, presupunîndu-se că instalaţia de căldări este complet amortizată. Diferenţa de 47% în favoarea instalaţiei de dowtherm

Tabela 1

Utilităţi	Concentrarea în	
	căldări de topire, %	instalaţii cu dowtherm, %
Combustibil natural	51,10	28,50
Abur	—	6,10
Apă	0,65	0,93
Energie electrică	0,06	0,20
Azot	—	0,44
Dowtherm	—	0,45
Reactivi	—	2,64
Salarii	10,09	7,59
Laborator	0,42	0,42
Transport	0,46	0,46
Întreţinere	14,42	5,27
Materiale	0,02	—
Umplerea şi golirea căldărilor	2,35	—
	20,43	—
Cheltuieli cu căldările		
Total	100,00%	53,00%
Amortizări şi diferenţe în favoarea instalaţiei cu dowtherm	—	47,00%

la 1 tonă sodă caustică este hotărîtoare în aprecierea economicităţii metodei.

BIBLIOGRAFIE

1. Pischinger E., Szuflorski Z., Deshidratarea clorurii de calciu prin metoda distilării azeotrope, Prezumysl Chemiczug, 7, p. 426—427, 1959.
2. Othmer D. F., Ioseph I. şi Iacobs Ir., Industrial Engineering Chemistry, *52*, p. 154, 1940.

EFICACITATEA PRODUSULUI „TRIDIN D" ÎN COMBATEREA UNOR CIUPERCI DIN SOL DĂUNĂTOARE ÎN LEGUMICULTURĂ

Rodica Drimuş, C. Ciocan şi I. Calnegru

Pînă în prezent au fost efectuate relativ puţine cercetări privind combaterea, cu ajutorul mijloacelor chimice, a ciupercilor dăunătoare legumiculturii, aflate în sol. Cultivarea legumelor dezvoltîndu-se mult în ultimii ani, a apărut necesitatea găsirii unor produse chimice capabile să distrugă ciupercile din sol, care atacă mai ales plăntuţele din sere şi răsadniţe. Produsele folosite în acest scop — printre care formaldehida, zeama bordeleză etc. — se găsesc mai ales sub formă de soluţii. În ultima vreme a fost încercată înlocuirea substanţelor chimice lichide cu altele sub formă de praf, acestea fiind mai uşor de manipulat.

Hartzfeld, de exemplu, a experimentat produsul Terraclor pulbere (avînd ca substanţă activă pentaclornitrobenzen) în combaterea următoarelor ciuperci : *Rhizoctonia solani, Plasmodiophora brassicae, Sclerotinia sclerotiorum* etc. ; rezultatele obţinute au fost bune. Au mai fost încercate alte produse — Brassicol, Bulbosan, Olpisan etc. — fiecare avînd efect pozitiv în combaterea anumitor ciuperci.

La Institutul de cercetări chimice (ICECHIM) a fost sintetizat un număr de substanţe din această categorie, dintre care cea mai eficace s-a dovedit Tridin D, a cărei experimentare şi rezultate formează obiectul prezentei comunicări.

Materiale folosite şi metoda de lucru

Experienţele au fost efectuate în anii 1956—1959, în trei etape : de orientare — în laboratoarele ICAR şi ICECHIM — (cantităţile de produs au fost mici, mediul de cultură

artificial, recipientele — baloane erlenmeyer a 100 cm^3 şi vase Petri cu ∅ 12 cm) ; apoi, la serele ICAR şi Palatului Pionerilor (în ghivece de pămînt cu ∅ 12 cm şi *I* 12 cm, cuprinzînd 1 dm^3 de pămînt şi în lădiţe de lemn de 0,09 m × 0,30 m × 0,54 m = 14,580 dm^3) ; pentru verificare — la G.A.S. Mogoşoaia — în răsadniţe (dimensiuni : 1,40 m × 10 m = = 14 m^2). Au fost folosite cinci preparate indigene şi un preparat străin : Tridin D (dinitrotriclorbenzen) ; Tridin M (mononitrotriclorbenzen) ; Tetradin D (dinitrotetraclorbenzen) ; Tetradin M (mononitrotetraclorbenzen) ; Pentaclorbenzen ; Olpisan (clornitrobenzen). Preparatele menţionate au fost folosite sub formă de prafuri.

Modul de lucru : în experienţele de laborator au fost folosite trei metode : *1)* Metoda picăturilor, Mc. Callan modificată, folosind ca ciupercă test *Helminthosporium sativum ; 2)* Metoda cu mediu lichid Richard, folosind ca ciupercă test *Fusarium sp., Sclerotinia sp., Tricothecium sp., Alternaria solani, Alternaria tenuis, Rhizoctonia sp., Botrytis cinerea, Helminthosporium sativum* şi *Fusarium oxisporum (Aster sinensis) ; 3)* Metoda cu mediu solid Czapek, folosind aceleaşi ciuperci test ca şi în cazul metodei cu mediu lichid. Amănunte asupra modului de lucru au fost date într-o lucrare anterioară, apărută în Revista de Chimie 10, 1959. Ghivecele de pămînt şi lădiţele de lemn folosite în experienţele din seră au fost umplute cu un amestec de pămînt (1 parte ţelină, 1 parte mraniţă şi 1 parte nisip), infectat artificial cu o anumită cantitate din ciuperca test. Solul, la volum, a fost apoi tratat cu o anumită cantitate din produsul de experimentat. După 3—4 zile de la tratament s-a făcut însămînţarea. Temperatura şi umiditatea au fost înregistrate în cazul fiecărei experienţe. După tratament, au fost efectuate observaţii asupra momentului răsăririi plantelor, procentului de plante răsărite, momentului apariţiei bolii, procentului de plante bolnave etc.

Variantele în care produsul a dovedit o eficacitate sub 25% au fost considerate nesatisfăcătoare. În experienţele din răsadniţă lucrul a decurs în acelaşi mod ca şi în seră. La sfîrşitul experienţelor, plăntuţele martor provenite din răsadniţă au fost plantate în cîmp, în solul infectat artificial cu ciupercile test şi tratat cu produsul Tridin D. Experienţele din cîmp au completat observaţiile efectuate în seră şi răsadniţă, fiind astfel determinată şi producţia.

Rezultatele obţinute

Majoritatea substanţelor folosite în experienţele de orientare efectuate în laborator, în cursul anului 1956, au fost eliminate, dovedindu-se ineficace ; pentru experimentare în anii următori au rămas numai produsele Tridin D şi Olpisan. În experienţele de laborator din cursul anului 1957 aceste două produse au fost folosite sub formă de pulbere, iar ca ciuperci test cele 9 ciuperci enumerate la capitolul metoda de lucru, întrebuinţîndu-se atît mediul lichid Richard, cît şi mediul solid Czapek. Temperaturile au variat de la 18—30°C, iar umiditatea de la 50—60%.

Din rezultatele obţinute prin includerea produselor în mediul lichid Richard (tabela 1)

Tabela 2

EFECTUL PRODUSELOR TRIDIN D ŞI OLPISAN ASUPRA DEZVOLTĂRII CELOR NOUĂ CIUPERCI TEST (MEDIU SOLID CZAPEK)

Nr. crt.	Varianta — Ciuperci test	Martor — diametrul		Tridin D — diametrul		Olpisan — diametrul	
		cm	%	cm	%	cm	%
1	*Fusarium sp.*	12	100	0	0	3	25
2	*Sclerotinia sp.*	12	100	0	0	10/6	66,6
3	*Tricothecium sp.*	7	100	0	0	5	71,4
4	*Alternaria solani*	12	100	0	0	3	25
5	*Alternaria tenuis*	10	100	0	0	3	30
6	*Rhizoctonia sp.*	12	100	0	0	6	50
7	*Botrytis cinerea*	12	100	0	0	9	75
8	*Helminthosporium sativum*	11	100	0	0	1	9
9	*Fusarium oxisporum (Aster sinensis)*	12	100	0	0	5	41

Tabela 1

EFECTUL PRODUSELOR TRIDIN D ŞI OLPISAN ASUPRA DEZVOLTĂRII CELOR NOUĂ CIUPERCI TEST (MEDIU LICHID RICHARD)

Nr. crt.	Varianta — Ciuperca test	Martor — Media greut. ciupercii, g	Martor — Greutatea ciupercii, %	Tridin D — Media greut. ciupercii, g	Tridin D — Greutatea ciupercii, %	Olpisan — Media greut. ciupercii, g	Olpisan — Greutatea ciupercii, %
1	*Fusarium sp.*	0,154	100	0	0	0,042	27,2
2	*Sclerotinia sp.*	0,205	100	0	0	0,147	71,7
3	*Tricothecium sp.*	0,117	100	0	0	0,075	64,1
4	*Alternaria solani*	0,121	100	0	0	0,066	54,6
5	*Alternaria tenuis*	0,114	100	0	0	0,061	53,5
6	*Rhizoctonia sp.*	0,059	100	0	0	0,035	60,3
7	*Botrytis cinerea*	0,094	100	0	0	0,063	65,5
8	*Helminthosporium sativum*	0,208	100	0	0	0,038	18,4
9	*Fusarium oxisporum (Aster sinensis)*	0,201	100	0	0	0,047	23,3

reiese că produsul Tridin D a avut o eficacitate de 100% împotriva tuturor celor 9 ciuperci test ; produsul Olpisan a dovedit o eficacitate satisfăcătoare la limită numai împotriva ciupercilor *Helminthosporium sativum* şi *Fusarium oxisporum (Aster sinensis)* fiind ineficace faţă de celelalte. În cazul folosirii mediului solid Czapek, rezultatele obţinute (tabela 2) au confirmat, în general, rezultatele obţinute prin folosirea mediului lichid ; excepţie face produsul Olpisan care, faţă de ciuperca *Fusarium oxisporum,* s-a dovedit ineficace.

În fig. 1 sînt prezentate vase Petri, conţinînd mediu solid Czapek, în care au fost însămînţate cele 9 ciuperci test (martor netratat) ; în vasele Petri din fig. 2 a fost introdus produsul Tridin D.

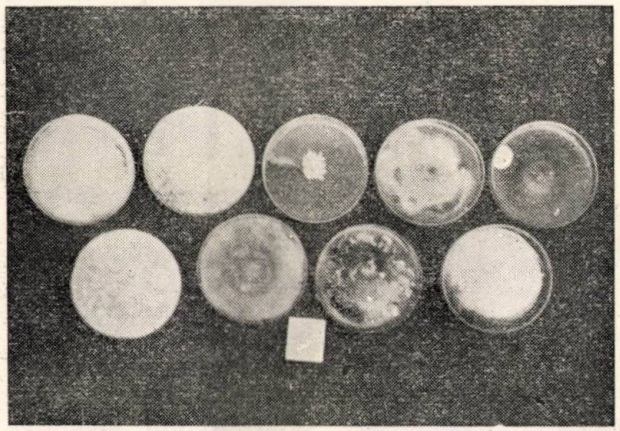


Fig. 1. De la stînga la dreapta, pe rîndul de sus, ciupercile : *Fusarium sp., Sclerotinia sp., Tricothecium sp., Alternaria solani, Alternaria tenuis.* Pe rîndul de jos : *Rhizoctonia sp., Botrytis cinerea, Helminthosporium sativum* şi *Fusarium oxisporum (Aster sinensis). Martor netratat.*

În vasele Petri martor majoritatea ciupercilor s-a dezvoltat, ocupînd aproape în întregime suprafaţa mediului ; în vasele Petri în care s-a inclus produsul Tridin D dezvoltarea ciupercilor a fost total oprită.

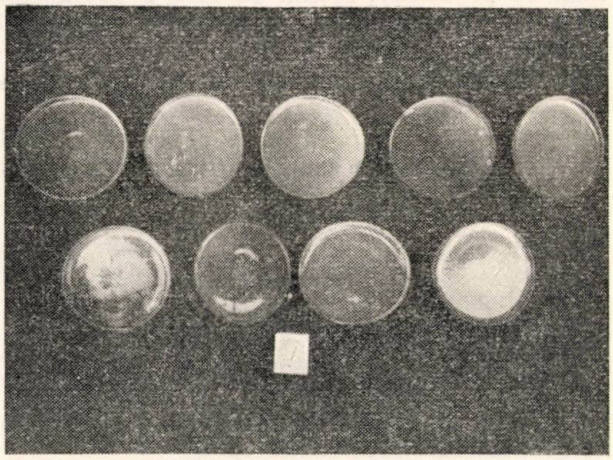


Fig. 2. Vase Petri conţinînd mediul solid Czapek, în care au fost însămînţate aceleaşi ciuperci ca în fig. 1, tratate cu produsul Tridin D.

În experienţele efectuate în anii următori în seră, condiţiile de lucru au fost mai apropiate de natură. S-a lucrat în ghivece de pămînt (cîte 10 plante în fiecare ghiveci), în trei repetiţii, şi în lădiţe de lemn (cîte 30 plante în fiecare lădiţă) în două repetiţii. Ciupercile test au fost *Rhizoctonia sp., Fusarium sp.* şi *Pythium sp.,* iar plăntuţele alese — de varză, tomate şi ardei ; ciupercile test specificate fac parte dintre cei mai răspîndiţi agenţi provocatori de boli la plantele crescute în sere şi

Tabela 3

EFICACITATEA PRODUSELOR TRIDIN D ŞI OLPISAN ÎN COMBATEREA CIUPERCII *FUSARIUM SP.* (SERĂ)

Nr. crt.	Planta / Varianta	Varză												Tomate							
		Soiul „Dittmark"				„Alb de toamnă"				Varză timpurie „Erst Ernte"				„Aurora"				„Linia 71"			
		Nr. sem. semănate	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Pl. bol. %	Nr. sem. semănate	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Pl. bol. %	Nr. sem. semănate	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Pl. bol. %	Nr. sem. semănate	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Pl. bol. %	Nr. sem. semănate	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Pl. bol. %
1	Infectat cu *Fusarium sp.* şi tratat cu Tridin D	40	38	0	0	40	40	0	0	40	38	0	0	40	39	0	0	40	38	0	0
2	Neinfectat cu *Fusarium sp.* şi tratat cu Tridin D	40	39	0	0	40	40	0	0	40	39	0	0	40	39	0	0	40	38	0	0
3	Martor infectat cu *Fusarium sp.* şi netratat	40	28	28	100	40	34	34	100	40	28	28	100	40	29	29	100	40	32	32	100
4	Martor neinfectat cu *Fusarium sp.* şi netratat	40	38	0	0	40	38	0	0	40	38	0	0	40	38	0	0	40	38	0	0
5	Infectat cu *Fusarium sp.* şi tratat cu Olpisan	40	35	4	11	40	38	2	5	40	35	4	11	40	36	4	11	40	37	1	3

răsadniţe. Temperaturile au variat de la 18—25°C iar umiditatea a atins valorile de 50—90%. Tabela 3 cuprinde rezultatele obţinute în seră cu produsele Tridin D şi Olpisan în combaterea ciupercii *Fusarium sp.*, folosindu-se în experienţă mai multe soiuri de varză şi tomate. Rezultatul cel mai bun a fost obţinut cu produsul Tridin D, care a prezentat eficacitate de 100% în combaterea ciupercii *Fusarium sp.*, indiferent de soiul folosit. Produsul Tridin D a dat rezultate şi în combaterea ciupercii *Rhizoctonia sp.*, folosindu-se plăntuţe de varză şi tomate (tabela 4).

În cazul experienţei cu ciuperca *Pythium sp.*, din cauza atacului puternic, seminţele de ardei nici n-au mai germinat, sau dacă au germinat n-au mai avut putere să răsară. În cazul tomatelor, atacul a fost de 94%. În schimb, la variantele infectat şi tratat, plantele de ardei au răsărit şi s-au dezvoltat viguros. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5.

În ansamblu, din experienţele din seră se poate conchide că produsul Tridin D s-a dovedit eficace 100% în combaterea ciupercilor *Fusarium sp.*, *Rhizoctonia sp.* şi *Pythium sp.* Produsul n-a provocat arsuri plantelor de ardei, varză şi tomate ; dimpotrivă, acestea au crescut mai viguroase şi de un verde mai intens pe solul infectat artificial cu ciupercile respective şi tratat apoi cu produs. Produsul Olpisan a dovedit o eficacitate mai redusă, mai ales în cazul ciupercii *Fusarium sp.*

Pe baza rezultatelor promiţătoare ale cercetărilor din laborator şi seră, a fost extinsă şi în răsadniţe experimentarea produsului Tridin D. În cursul anului 1959 s-a lucrat în două răsadniţe, fie-

Tabela 4

EFICACITATEA PRODUSELOR TRIDIN D ŞI OLPISAN ÎN COMBATEREA CIUPERCII *RHIZOCTONIA SP.* (SERĂ)

Nr. crt.	Planta / Variante	Varză „Dittmark"				Tomate „Aurora"			
		Nr. seminţe	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Plante bolnave, %	Nr. seminţe	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Plante bolnave, %
1	Infectat cu *Rhizoctonia sp.* şi tratat cu Tridin D	30	29	0	0	30	29	0	0
2	Martor infectat cu *Rhizoctonia sp.* şi netratat	30	26	7	27	30	26	5	19
3	Martor neinfectat şi netratat	30	29	0	0	30	29	0	0
4	Infectat cu *Rhizoctonia sp.* şi tratat cu Olpisan	30	30	0	0	30	28	0	0

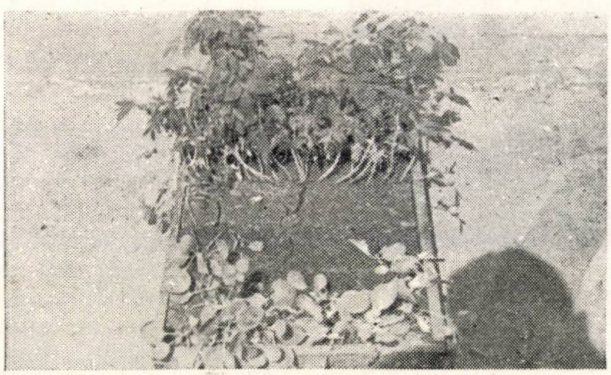
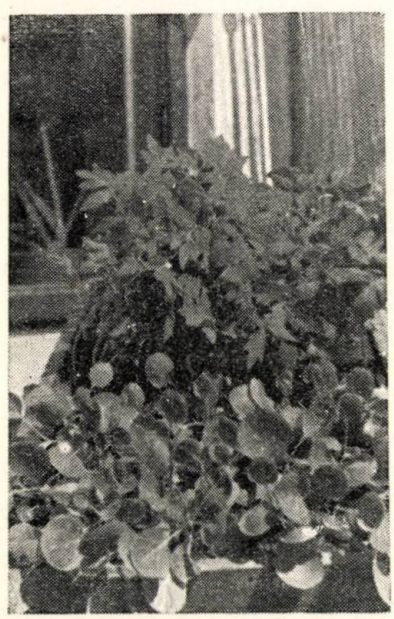


Fig. 3. Plante de varză şi de tomate atacate de ciuperca *Rhizoctonia sp. (seră).*



←

Fig. 4. Plante de varză şi de tomate crescute într-un sol infectat artificial cu ciuperca *Rhizoctonia sp.* şi tratat cu produsul Tridin D.

→

Fig. 5. Plăntuţe de tomate provenite, unele din sol infectat cu ciuperca *Pythium sp.*, altele din sol infectat şi apoi tratat cu diferite produse. De la stînga la dreapta : tratat cu Tridin D ; martor neinfectat şi netratat ; martor infectat şi netratat şi tratat cu Olpisan.

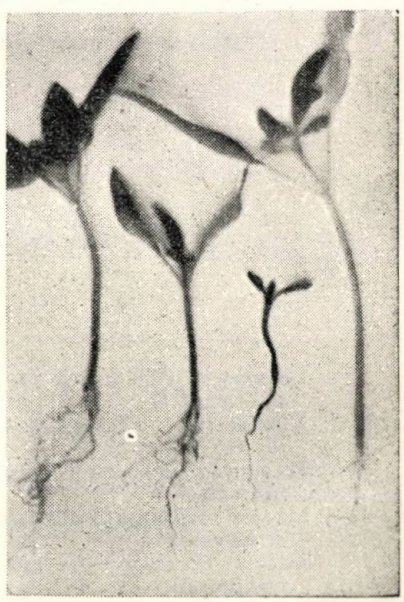


Tabela 5

EFICACITATEA PRODUSELOR TRIDIN D ŞI OLPISAN ÎN COMBATEREA CIUPERCII *PYTHIUM SP.* (SERĂ)

Nr. crt.	Planta / Variante	Tomate soiul „Linia 71"				Ardei soiul „Linia 111 B"			
		Nr. semințe	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Plante bolnave, %	Nr. semințe	Nr. pl. răsărite	Nr. pl. bolnave	Plante bolnave, %
1	Infectat cu *Pythium sp.* şi tratat cu Tridin D	40	38	0		40	38	0	0
2	Neinfectat cu *Pythium sp.* şi tratat cu Tridin D	40	39	0	0	40	37	0	0
3	Martor infectat cu *Pythium sp.* şi netratat	40	36	34	94	40	0	0	0
4	Martor neinfectat cu *Phytium sp.* şi netratat	40	39	0	0	40	39	0	0
5	Infectat cu *Pythium sp.* şi tratat cu Olpisan	40	36		0	40	32	0	0

Tabela 6

EFICACITATEA PRODUSULUI TRIDIN D ÎN COMBATEREA CIUPERCILOR *RHIZOCTONIA SP.* ŞI *FUSARIUM SP.* (RĂSADNIŢĂ)

Nr. crt.	Varianta	Plantele cu care s-a experimentat	Soiurile	Nr. de semințe	*Rhizoctonia sp.*				*Fusarium sp.*			
					Nr. pl. răsărite	Plante răsărite %	Nr. pl. atacate	Plante atacate, %	Nr. pl. răsărite	Plante răsărite %	Nr. pl. atacate	Plante atacate, %
1	Infectat şi tratat cu Tridin D	ardei	1	150	121	80	0	0	108	72	0	0
			2	150	108	72	0	0	121	80	0	0
			3	150	108	72	0	0	110	73	0	0
		varză	1	300	273	91	0	0	281	93	0	0
			2	300	218	73	0	0	212	70	0	0
			3	300	211	70	0	0	220	73	0	0
		tomate	1	150	130	86	0	0	132	88	0	0
			2	150	113	75	0	0	107	71	0	0
			3	150	114	76	0	0	107	71	0	0
2	Martor infectat şi netratat	ardei	1	150	102	68	0	0	97	64	0	0
			2	150	94	62	0	0	101	67	0	0
			3	150	86	57	0	0	92	61	0	0
		varză	1	300	138	46	131	95	251	83	0	0
			2	300	106	35	106	100	186	62	0	0
			3	300	108	36	108	100	182	60	0	0
		tomate	1	150	104	69	49	65,1	103	68	21	20,3
			2	150	94	62	49	52.1	90	60	14	15,5
			3	150	96	64	59	61,4	87	58	13	14,9
3	Martor neinfectat şi netratat	ardei	1	150	117	78	0	0	108	72	0	0
			2	150	108	72	0	0	114	76	0	0
			3	150	103	68	0	0	105	70	0	0
		varză	1	300	269	89	0	0	270	90	0	0
			2	300	216	72	0	0	204	68	0	0
			3	300	206	68	0	0	214	71	0	0
		tomate	1	150	130	86	0	0	127	84	0	0
			2	150	111	74	0	0	105	70	0	0
			3	150	110	73	0	0	103	68	0	0

LEGENDA :

Ardei Soiul 1. Ardei gras „Chinejan", Lovrin 1958.
Soiul 2. Ardei gras „Linia 111 B", Ţigăneşti 1958.
Soiul 3. Ardei lung „Teacă de Plovdiv", Lovrin 1958.

Varză Soiul 1. Varză timpurie „Dittmark", Ţigăneşti 1958.
Soiul 2. Varză timpurie „Erst Ernte", prima recoltă, import 1955.
Soiul 3. Varză de vară iunie, „Riesen" (uriaşă) elită, import 1955.

Tomate Soiul 1. Tomate „Aurora", Ţigăneşti 1958.
Soiul 2. Tomate „California", Ţigăneşti 1958.
Soiul 3. Tomate „Scelandia", Măgurele 1958.
Data însămînţării — 27.III. (ardei, varză, tomate).
Data răsăririi — 12.IV, (ardei), 3.IV, (varză), 4.IV, (tomate).
Data plantării în cimp — 11.V. (varză), 16.V. (tomate).

care avînd o suprafață de 14 m^2; în fiecare a fost verificată eficacitatea produsului în combaterea a șase ciuperci; *Fusarium sp., Sclerotinia sp., Rhizoctonia sp., Botrytis cinerea, Pythium sp.* și *Verticillium sp.* Plantele folosite au fost de varză, tomate și ardei, din fiecare cîte trei soiuri:

Varză, soiul

1. Varză timpurie „Dittmark", recoltat 1958, Țigănești.
2. Varză timpurie „Erst Ernte", prima recoltă import, 1955.
3. Varză de vară iunie, „Riesen" (uriașă) elită import, 1955.

Tomate, soiul

1. „Aurora", recoltă 1958, Țigănești.
2. „California", recoltă 1958, Țigănești.
3. „Scelandia", recoltă 1958, Măgurele.

Tabela 7

EFICACITATEA PRODUSULUI TRIDIN D IN COMBATEREA CIUPERCILOR *PYTHIUM SP.* ȘI *VERTICILLIUM SP.* (RĂSADNIȚĂ)

Nr. crt.	Varianta	Plantele cu care s-a experimentat	Soiurile	Nr. de semințe	*Pythium sp.*				*Verticillium sp.*			
					Nr. pl. răsărite	Plante răsărite %	Nr. pl atacate	Plante atacate, %	Nr. pl. răsărite	Plante răsărite %	Nr. pl. atacate	Plante atacate, %
1	Infectat și tratat cu Tridin D	ardei	1	150	111	74	0	0	123	82	0	0
			2	150	109	72	0	0	108	72	0	0
			3	150	109	72	0	0	109	72	0	0
		varză	1	300	291	97	0	0	289	96	0	0
			2	300	214	71	0	0	226	75	0	0
			3	300	214	71	0	0	219	73	0	0
		tomate	1	150	133	88	0	0	130	86	0	0
			2	150	114	76	0	0	116	77	0	0
			3	150	108	72	0	0	121	80	0	0
2	Martor infectat și netratat	ardei	1	150	92	61	12	13	103	68	0	0
			2	150	81	54	8	9,8	86	57	0	0
			3	150	64	46	7	10,5	89	59	0	0
		varză	1	300	243	81	0	0	236	78	47	19,9
			2	300	189	63	0	0	194	64	32	16,4
			3	300	188	62	0	0	193	64	39	20,2
		tomate	1	150	108	72	20	18,5	116	77	52	44,8
			2	150	95	63	6	27,3	96	64	42	43,7
			3	150	93	61	6	30,1	93	62	44	47,3
3	Martor neinfectat și netratat	ardei	1	150	111	74	0	0	119	79	0	0
			2	150	109	72	0	0	108	72	0	0
			3	150	109	72	0	0	106	70	0	0
		varză	1	300	289	96	0	0	276	92	0	0
			2	300	212	70	0	0	220	73	0	0
			3	300	214	71	0	0	211	70	0	0
		tomate	1	150	130	86	0	0	127	84	0	0
			2	150	112	74	0	0	116	77	0	0
			3	150	107	71	0	0	118	78	0	0

LEGENDA:

Ardei
Soiul 1. Ardei gras „Chinejan", Lovrin 1958.
Soiul 2. Ardei gras „Linia 111 B", Țigănești 1958.
Soiul 3. Ardei lung „Teacă de Plovdiv", Lovrin 1958.

Varză
Soiul 1. Varză timpurie „Dittmark", Țigănești 1958.
Soiul 2. Varză timpurie „Erst Ernte", prima recoltă, import 1955.
Soiul 3. Varză de vară iunie, „Riesen" (uriașă) elită, import 1955.

Tomate
Soiul 1. Tomate „Aurora", Țigănești 1958.
Soiul 2. Tomate „California", Țigănești 1958.
Soiul 3. Tomate „Scelandia", Măgurele 1958.

Data însămînțării — 9.IV. (ardei, varză, tomate).
Data răsăririi — 24.IV. (ardei), 13.IV. (varză), 14.IV. (tomate).
Data plantării în cîmp — 11.V. (varză), 16.V. (tomate).

Ardei, soiul

1. Ardei gras „Chinejan", recoltă 1958, Lovrin.
2. Ardei gras „Linia 111 B", recoltă 1958, Ţigăneşti.
3. Ardei lung „Teacă de Plovdiv", recoltă 1958, Lovrin.

S-a lucrat cu fiecare soi de plantă în trei variante :

1. infectat cu ciupercă şi tratat cu Tridin D,
2. martor infectat cu ciupercă şi netratat,
3. martor neinfectat şi netratat — fiecare variantă în două repetiţii.

Ţinînd seamă de numărul de soiuri de plante şi de numărul ciupercilor cu care s-a lucrat, experienţa a totalizat 162 variante. Pentru fiecare variantă a experienţelor cu ardei şi tomate au fost însămînţate cîte 150 seminţe, iar pentru variantele cu varză 300 seminţe.

La trei zile după ce solul a fost infectat cu ciuperca respectivă a fost efectuat tratamentul cu produsul Tridin D (300 g/m^3). La alte 3—4 zile a urmat însămînţarea. Temperaturile au variat, în intervalul de la 30.03. — 27.04. 1959 de la 5—47°C, iar umiditatea de la 12—100%. A fost urmărită răsărirea plantelor, modul de creştere şi dezvoltare, momentul apariţiei bolii, numărul de plante atacate etc.

Rezultatele cele mai concludente au fost obţinute în combaterea ciupercii *Rhizoctonia sp.*, în cazul plăntuţelor de varză şi tomate. Din tabela 6 se vede că plăntuţele de varză din varianta martor infectat şi netratat au fost infectate 100%, pierderile fiind deci totale. Prin tratamentul cu produsul Tridin D au fost salvate toate răsadurile. În cazul răsadurilor de tomate, atacul ciupercii a fost între 52—65%, produsul Tridin D dovedindu-se, de asemenea, foarte eficace. Cu ciuperca *Fusarium* au fost infectate numai plăntuţele de tomate — între 14,9—20,3% ; tratamentul cu Tridin D a fost, de asemenea, eficace.

În tabela 7 sînt prezentate rezultatele experienţelor cu ciupercile *Pythium sp.* şi *Verticillium sp.* În cazul primei ciuperci infecţiile au fost de 9,8—13% la ardei şi 18,5—30,1% la tomate ; varza nu a fost infectată. În cazul ciupercii *Verticillium sp.*, infecţiile au fost mai puternice, de 43,7—47,3% la tomate şi 16,4—20,2% la varză ; ardeii nu au fost infectaţi. În toate cazurile de infecţii, produsul Tridin D s-a dovedit eficace în combaterea ciupercilor respective.

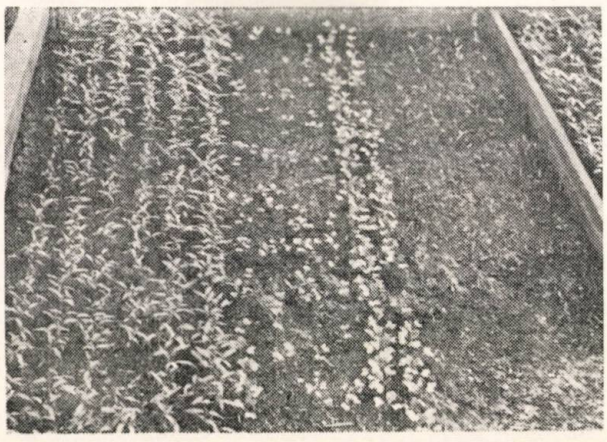


Fig. 6. Aspectul unei răsadniţe în care solul a fost infectat cu ciuperca *Rhizoctonia sp.*, fiind apoi semănate tomate, varză şi ardei. Se observă că răsadurile de varză au fost cele mai atacate, prezentînd cele mai numeroase goluri (situaţia la scurtă vreme de la începutul experienţei).

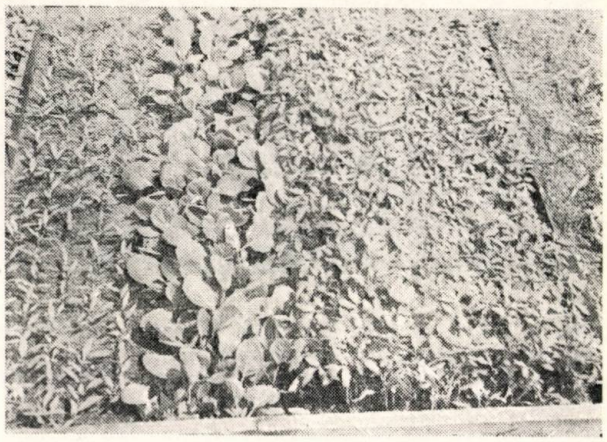


Fig. 7. Aspectul unei răsadniţe în care solul a fost infectat cu ciuperca *Rhizoctonia sp.* şi tratat cu produsul Tridin D ; după aceea s-au semănat ardei, varză, tomate. Toate răsadurile s-au dezvoltat frumos.

Fig. 8. Aspectul unei răsadniţe în care solul a fost infectat cu ciuperca *Rhizoctonia sp.* Răsadurile de varză au fost distruse aproape 100% (situaţia la sfîrşitul perioadei de experimentare).

În fig. 6, 7, 8 şi 9 sînt prezentate cîteva aspecte ale experienţelor cu produsul Tridin D în răsadniţele din G. A. S. Mogoşoaia.

Din cele şase ciuperci cu care a fost infectat experimental pămîntul în răsadniţe, ciuperca *Rhizoctonia sp.* a dăunat cel mai mult germinaţiei seminţelor şi răsăririi plantelor. Tot ciuperca *Rhizoctonia* a dovedit patogenitatea cea mai ridicată, îmbolnăvind 100% plăntuţele de varză. Produsul Tridin D a avut eficacitate de 100% în combaterea tuturor ciupercilor experimentate, fără să dăuneze răsadurilor.

Fig. 9. Aspectul unei răsadniţe în care solul a fost infectat cu ciuperca *Rhizoctonia sp.* şi apoi tratat cu produsul Tridin D. Toate răsadurile s-au dezvoltat foarte frumos.

Experienţele din răsadniţe au fost continuate în cîmp, dar, datorită condiţiilor climatice nefavorabile, rezultatele nu au fost concludente.

Concluzii

Produsul Tridin D, folosit în doza de 300 g/m^3 în experienţele de laborator, s-a dovedit eficace împotriva următoarelor ciuperci : *Helminthosporium sativum, Fusarium sp., Sclerotinia sp., Tricothecium sp., Alternaria solani, Rhizoctonia sp., Alternaria tenuis, Botrytis cinerea* şi *Fusarium oxisporum (Aster sinensis).* În experienţele din seră produsul Tridin D s-a dovedit la fel de eficace. Ciupercile test folosite au fost *Fusarium sp., Rhizoctonia sp.* şi *Pythium sp.,* iar plantele au fost varză, tomate şi ardei. Ciupercile respective au fost combătute 100%, iar plăntuţele s-au dezvoltat normal şi n-au suferit arsuri din cauza produsului. Şi în răsadniţe produsul Tridin D a combătut 100% ciupercile *Rhizoctonia sp., Pythium sp., Verticillium sp., Fusarium sp.* şi *Sclerotinia sp.,* iar răsadurile de legume, crescute în solul infectat artificial cu ciupercile respective şi tratat cu produsul Tridin D., s-au dezvoltat viguros şi au prezentat o vegetaţie bogată şi de un verde intens.

În afară de respectarea dozei indicate este recomandabilă respectarea duratei de trei zile de la tratament pînă la însămînţare, pentru a evita eventualele efecte nocive ale produsului asupra germinării seminţelor.

Dintre cele nouă ciuperci test experimentate în laborator, produsul Olpisan s-a dovedit satisfăcător la limită împotriva ciupercilor *Helminthosporium sativum* şi *Fusarium oxisporum (Aster sinensis).*

În experienţele de seră a fost eficace 100% în cazul ciupercilor *Rhizoctonia sp.* şi *Pythium sp.* ; în cazul ciupercii *Fusarium sp.,* eficacitatea a variat între 89—99%, în funcţie de soiurile de plante folosite : de exemplu, la tomate linia 71, eficacitatea a fost de 99%, la varză soiul alb de toamnă 95% etc.

ECHILIBRUL LICHID-VAPORI AL AMESTECURILOR *n*-HEXAN—BENZEN

Ing. Fr. Gotthard, ing. I. Minea şi ing. C. Grigoraş

Randamentul separării metilciclopentanului din benzina 60—95°C prin rectificare în zona concentraţiilor mari de *n*-hexan este influenţată de prezenţa cantităţilor mici (5—10%) de benzen în amestecul iniţial care apare şi în cazul rectificării fracţiunilor restrînse în capul de distilare ca azeotrop cu *n*-hexanul [1].

Adăugînd ~4% benzen în rectificarea unui amestec format iniţial în proporţie de 90,7% *n*-hexan şi 9,3% metilciclopentan pe o coloană avînd eficacitatea echivalentă cu 45 talere teoretice apar 3% mol benzen şi 1% mol metilciclopentan în distilat, care în lipsa benzenului este format exclusiv din *n*-hexan. În cazul concentraţiilor mai mari de metilciclopentan (15—30%) şi benzen (5—15%) efectul benzenului asupra separării *n*-hexanului de metilciclopentan este şi mai important, rezultînd distilate care conţin 8—12% metilciclopentan, ceea ce micşorează mult randamentul separării metilciclopentanului în concentratele din care s-au îndepărtat aceste fracţiuni.

Deoarece rezultatele obţinute în lucrările de separare prin rectificare a fracţiunilor înguste nu se pot interpreta pe baza celor mai recente date asupra echilibrului lichid-vapori al amestecului *n*-hexan—benzen [2] acest sistem a fost studiat cu ajutorul aparatului construit din sticlă şi descris în fig. 1. Acesta funcţionează pe principiul recirculării fazei lichide şi a fazei vapori. Lichidul din fierbătorul *a*, încălzit electric din exterior, este antrenat de vaporii ce se formează în racordul *b*. Ambele faze înconjoară rezervorul termometrului *c* gradat în 0,1°C, apoi lichidul se întoarce prin robinetul *d* în fierbător, iar vaporii trec prin racordul *e* la condensatorul *f*. Condensatul se întoarce în curentul fazei lichide printr-una din capilarele paralele *g*, *h* dintre care numai cea reprezentată pe figură este prevăzută cu un robinet cu trei căi *i*. Cele două capilare se întîlnesc în partea ascendentă a căii de recirculare a condensatului din faza vaporilor la o distanţă de aproximativ 1 cm de locul de amestecare cu recirculatul fazei lichide.

Proba din faza lichidă se ia întorcînd robinetul *d* fără a întrerupe circulaţia fazei. Proba din condensatul provenit din faza vaporilor se ia dirijînd, pentru timpul luării probei, curentul condensatului spre capilara fără robinet, prin întoarcerea refrigerentului cu vîrful excentric *f* spre capătul superior al acestei capilare, şi golind partea superioară a celeilalte capilare prin deschiderea în acea parte a robinetului cu trei căi *i*. Acest mod de lucru asigură recircularea neîntreruptă a fazelor în timpul luării probelor, excluzînd deci posibilitatea modificării stării de echilibru. Prin punerea în legătură cu un manostat format dintr-un balon de 500 cm³, încălzit electric, presiunea din aparat a fost menţinută la 760 mm Hg. Manostatul comunică cu un manometru de contact cu mercur, oblic. Manometrul de contact, cu sensibilitatea de 0,1 mm Hg, comandă printr-un releu încălzirea balonului pînă la realizarea diferenţei de presiune necesare între interiorul aparatului şi atmosferă; această diferenţă este citită pe alt manometru şi corectată la manometrul cu contact pe baza indicaţiilor unui barometru de laborator (cu eroarea <0,1 mm Hg).

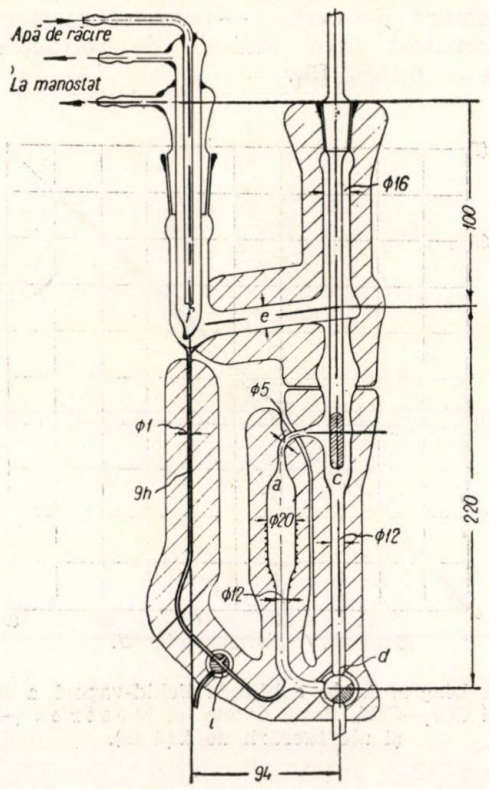


Fig. 1. Aparat pentru studiul echilibrelor lichid-vapori.

Pentru verificarea aparatului propus au fost efectuate determinări de echilibru pe sistemul tetraclorură de carbon — benzen la presiune normală, folosind ca date de referinţă cele publicate de Mêstres [3]. Rezultatele unei serii de determinări sînt redate în tabela 1 şi reprezentate în fig. 2 pe care este trasată diagrama de echilibru după datele de referinţă [3]. În fig. 2 sînt reprezentate două curbe ale

variaţiei volatilităţii relative a CCl_4 faţă de cea a C_6H_6 prezentate în literatură [1] alături de punctele care reprezintă datele noastre experimentale. Substanţele folosite în lucrarea de verificare şi determinările pe amestecul *n*-hexan—benzen au fost purificate din substanţe p.a. prin rectificare pe o coloană avînd eficacitatea echivalentă cu 30 talere teoretice şi la raport de reflux 50/1 obţinîndu-se benzen, tetraclorură de carbon şi *n*-hexan cu constantele fizice indicate de literatură şi impurităţi sub limita de sensibilitate a metodelor analitice spectrale ($< 0{,}01\%$) respectiv cromatografice ($< 0{,}1\%$). În cazul amestecului tetraclorură de carbon — benzen, amestecul a fost analizat prin indicele de refracţie cu eroare $\approx 0{,}15\%$ [5].

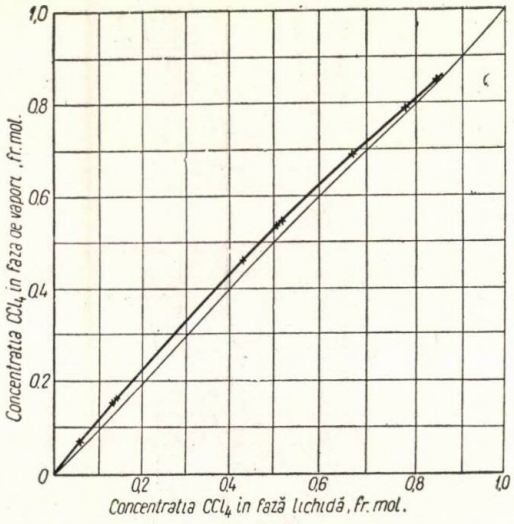


Fig. 2. Diagrama de echilibru lichid-vapori a amestecului CCl_4—C_6H_6 după datele lui M ê s t r e s (—) [3] şi ale lucrării de faţă (x).

Tabela 1

DATELE ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI AL AMESTECULUI CCl_4–C_6H_6, DETERMINATE CU AJUTORUL APARATULUI DIN FIG. 1

Nr.	Concentraţia tetraclorurii de carbon fr. mol., în faza		Punctul de fierbere, °C	Volatilitate relativă, CCl_4—C_6H_6
	lichidă	vapori		
1	0,064	0,076	79,8	1,2029
2	0,134	0,154	79,3	1,1764
3	0,135	0,160	79,2	1,2204
4	0,134	0,156	79,2	1,1945
5	0.430	0,456	77,9	1,1111
6	0,508	0,531	77,6	1,0965
7	0,512	0,534	77,6	1,0922
8	0,682	0,692	77,2	1,0476
9	0,786	0,793	77,0	1,0430
10	0,847	0,850	76,9	1,0235

Se poate observa o concordanţă satisfăcătoare a datelor experimentale cu diagrama de echilibru de referinţă (fig. 2). În fig. 3 se poate observa o apropiere a volatilităţilor relative determinate experimental de curba ce reprezintă datele lui S t o r r o v [4], considerată ca fiind cea mai corespunzătoare.

Rezultatele determinărilor pe amestecul *n*-hexan—benzen sînt redate în tabela 2 alături de coeficienţii de activitate şi volatilităţile relative calculate din acestea. Probele au fost analizate pe cale refractometrică, folosind o curbă indice de refracţie (concentraţie, fr. molare) determinată cu eroare $< 0{,}01\%$ prin cîntărirea substanţelor pure. Tensiunile de vapori au fost calculate din ecuaţiile A n t o i n e [7].

Din aceste date rezultă, de asemenea, existenţa azeotropului *n*-hexan—benzen la presiune normală, cu p. f. 68,7 $\pm$ 0,05°C, conţinînd 4 $\pm$ 0,5 % mol benzen.

În fig. 4 este reprezentată variaţia coeficienţilor de activitate în funcţie de compoziţia fazei lichide şi ecuaţiile v a n L a a r [6] calculate din valorile coeficienţilor de activitate extrapolate la concentraţii extreme.

Tabela 2

DATELE ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI AL AMESTECURILOR *n*-HEXAN–BENZEN (760 mm Hg)

Concentraţia *n*-hexan în faza		Temperatura, °C	Coeficientul de activitate		Volatilitate relativă	log $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$
lichidă % mol	vapori % mol		*n*-hexan 1	benzen 2		
10,8	20,0	77,5	1,4187	0,9723	2,0648	0,1641
4,0	8,0	78,8	1,4685	0,9936	2,0869	0,1696
82,5	83,5	68,9	1,005	1,35	1,0734	0,1281
82,5	83,6	68,9	1,004	1,34	1,0813	0,1258
63,8	69,5	69,89	1,05	1,169	1,2924	0,0466
63,8	69,7	69,8	1,058	1,163	1,3052	0,0407
51,0	60,8	70,9	1,138	1,102	1,5102	0,014
49,9	59,4	71,5	1,090	1,069	1,4684	0,0084
49,9	58,9	71,42	1,095	1,080	1,4387	0,00599
40,2	51,2	71,9	1,157	1,06	1,5607	0,0383
16,8	28	75,45	1,36	1,000	1,9259	0,1335
16,8	27,5	75,5	1,33	1,005	1,8784	0,1216
16,3	27,2	75,6	1,36	1,002	1,9185	0,1326
11,3	20,0	76,5	1,40	1,01	1,9623	0,1418
11,0	20,0	76,6	1,44	1,008	2,0227	0,1553
10,8	20,0	76,6	1,45	1,002	2,0648	0,1634
8,0	15,4	77,5	1,47	1,000	2,0933	0,1673
2,7	6,2	79,2	1,670	1,000	2,3819	0,2227
3,0	6,2	79,3	1,502	1,001	2,1371	0,1756
3,1	6,1	79,3	1,430	1,001	2,0306	0,1549
2,8	5,5	79,4	1,423	1,001	2,0204	0,1527
2,4	5,1	79,5	1 530	1,001	2,1854	0,1842
96,5	96,5	68,65	1,000	1,420	1,000	0,15228
97,9	97,9	68,78	1,000	1,4385	1,000	0,15790
98,2	98,1	68,7	1 000	1,530	0,950	0,18469
98,0	97,9	68.7	1,000	1 520	0,953	0,1818
92,1	92,3	68,85	1,000	1,398	1,006	0,14550
92,5	92,7	68.81	1,000	1,400	1,028	0,14612
97,1	96.9	68 75	1,000	1,5388	0,9335	0,18618
97,5	97,3	68,7	1,000	1,5545	0,9268	0,19159
98,4	98,3	68.77	1,000	1,53	0,94	0,18469
98,0	98,0	68,76	1,000	1,4393	1,000	0,15819

$$\log \gamma_1 = \frac{72}{T\left(1 + 1{,}193\,\frac{x_1}{x_2}\right)^2}; \qquad (1)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{86}{T\left(1{,}193 + \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \qquad (2)$$

în care :

$\gamma_{1,2}$ este coeficientul de activitate al *n*-hexanului (1) şi al benzenului (2) ;

$x_{1,2}$ — fracţia molară a *n*-hexanului (1) şi benzenului (2) în faza lichidă ;

T — temperatura absolută °K.

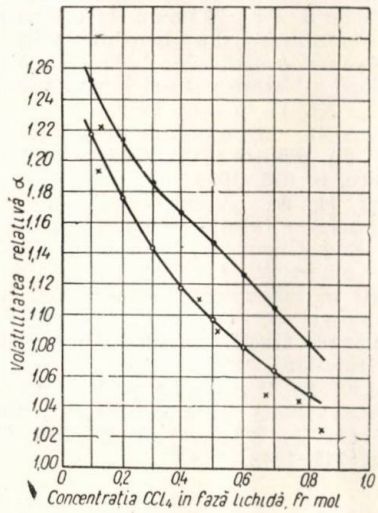


Fig. 3. Variaţia volatilităţii relative a CCl_4 în amestecul cu C_6H_6, după datele autorilor E. şi A. Rosse (O) Storrov (o) şi alte lucrări de faţă (x).

Pe aceeaşi diagramă sînt reprezentate curbele coeficienţilor de activitate (ecuaţii van Laar) după datele găsite de Myers [2]. Se poate observa că datele noastre experimentale prezintă deviaţii sistematice, în special în zona concentraţiilor mijlocii, şi sînt în mai bună concordanţă cu ecuaţiile de mai sus în special în ceea ce priveşte coeficientul de activitate a *n*-hexanului şi a ambilor componenţi în zonele concentraţiilor extreme.

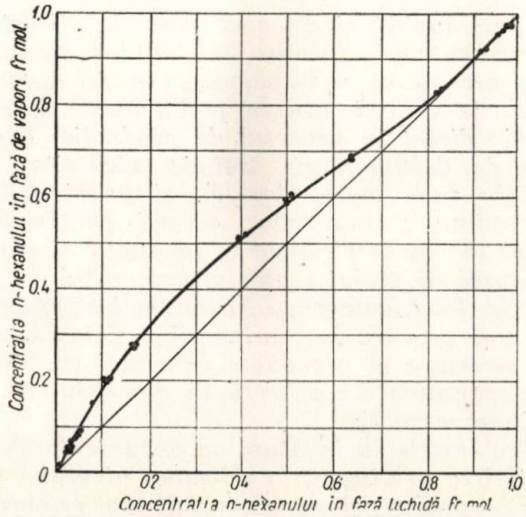


Fig. 4. Diagrama de echilibru lichid-vapori a amestecurilor *n*-hexan—benzen.

Dispersia punctelor experimentale în zona concentraţiilor extreme şi gruparea lor se datorează limitei de precizie a metodei analitice folosite (0,1%).

În fig. 5 sînt reprezentate volatilităţile relative ale *n*-hexanului faţă de cea a benzenului, obţinute experimental, în funcţie de compoziţia fazei lichide.

Variaţia coeficienţilor de activitate cu compoziţia fazei lichide găsită în determinările noastre verifică ecuaţia Redlich-Kister [8]

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \log \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot dx_1 = 0 \qquad (3)$$

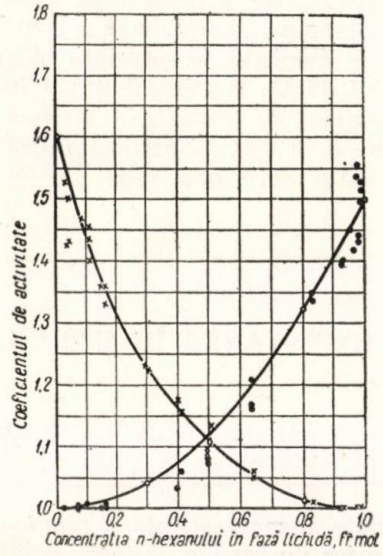


Fig. 5. Variaţia coeficienţilor de activitate a *n*-hexanului şi benzenului, în amestecul lor, cu concentraţia *n*-hexanului în faza lichidă.

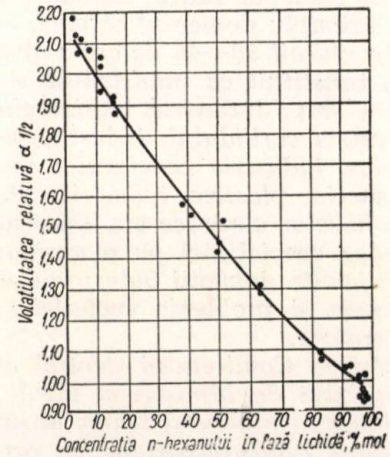


Fig. 6. Variaţia volatilităţii relative a *n*-hexanului faţă de cea a benzenului funcţie de concentraţia *n*-hexanului în faza lichidă.

calculată grafic pe baza datelor din tabela 2 (col. 7, fig. 6) valoarea integralei fiind 0,0025. În fig. 6 este reprezentată variația log γ_2/γ_1 funcție de compoziția fazei lichide, pe baza datelor noastre experimentale și ecuațiilor deduse de Myers [2] pentru care ecuația (3) are valoarea 0,005.

Cauzele deviațiilor sistematice ale datelor experimentale față de integralele particulare ale ecuației Gibbs — Duhem în cazul amestecurilor *n*-hexan—benzen trebuie căutate în diferența dintre structura reală a fazei lichide a acestor amestecuri și structura corespunzătoare premizelor ecuațiilor de mai sus.

Concluzii

Determinările de echilibru lichid-vapori în amestecul binar *n*-hexan—benzen confirmă formarea unui azeotrop la presiune normală cu p.f. 68,7 $\pm$ 0,05°C, conținînd 4% $\pm$ 0,5% mol benzen. Datele de echilibru verifică ecuația Redlich-Kister. Aparatul folosit pentru studiul acestui echilibru redă, în limita erorilor analitice, datele publicate în literatură, care sînt considerate ca fiind cele mai apropiate de realitate.

BIBLIOGRAFIE

1. Chahvekilian E., „Contribution à l'étude de la rectification et de l'échange de matière entre phases liquide et vapeur", Rev. Inst. Fr. Pétrole *XIII*, 5, p. 782, 1958.
2. Gotthard Fr., Minea I., „Separarea metilciclopentanului din benzină prin rectificare. I. Asupra echilibrelor lichid-vapori al amestecurilor *n*-hexan-metil-ciclopentan-benzen, Rev. Chim., *XI*, 11, p. 642, 1960.
3. Mêtres R., „Diagramme d'équilibre liquid-vapeur du binaire CCl_4—C_6H_6", Bull. Soc. Chim. France, p. 876, 1956.
4. Myers H. S., „Vapor-liquid equilibrium data for binary mixtures of paraffine and aromatics". Ind. Eng. Chem. 47, 10, p. 2 215, 1955.
5. Rosengart M. I., „Tehnica distilării și rectificării în laborator", Gozhimizdat, p. 163, 1951.
6. Robinson C. Sh., Gilliland E. R., „Elements of fractional distillation", ed. IV, Ed. McGraw-Hill, 1950.
7. Rossini A. V., Mair B. F., Streiff A. F., „Hydrocarbons from petroleum", 1953.
8. Redlich O., Kister A. T., Ind. Eng. Chem., *40*, p. 345, 1948.

DOCUMENTAREA ÎN SPRIJINUL DEZVOLTĂRII RAPIDE A INDUSTRIEI CHIMICE DIN R. P. R.

Ing. V. Mitrofanovici

În ultimele decenii, știința și tehnica au progresat uimitor de repede, datorită printre altele și unei documentații din ce în ce mai bogate și mai bine întocmite. Stadiul actual în care se găsește știința și tehnica mondială este caracterizat printr-o specializare din ce în ce mai accentuată, chiar în cadrul aceluiași domeniu. Luînd ca exemplu domeniul chimiei, constatăm apariția în ultimii 30—40 de ani a unor ramuri care s-au constituit ca industrii de sine stătătoare, cum sînt: industria îngrășămintelor cu azot, industria carbidului, industria materialelor abrazive, industria cauciucului sintetic, industria maselor plastice, industria coloranților, industria fibrelor sintetice etc. Dacă ne gîndim că asemenea specializări pe ramuri au apărut în toate celelalte domenii industriale, este cazul să ne punem și problema evoluției sectorului de documentare.

În Hotărîrea Comitetului Central al P.M.R. și a Consiliului de Miniștri al R.P.R. cu privire la ridicarea nivelului tehnic al producției, se subliniază rolul important pe care îl are documentarea tehnică pentru aplicarea în producție a ultimelor realizări pe plan tehnic și științific. Hotărîrea arată că, pentru aplicarea cît mai rapidă și cu maximum de eficacitate a rezultatelor obținute în tehnica modernă, este necesar să se întocmească studii aprofundate, de sinteză, asupra problemelor care intervin direct în procesul de producție. Lucrările de documentare trebuie alcătuite, atît pentru uzul inginerilor, cît și la nivelul de cunoștințe al maiștrilor, tocmai pentru aplicarea lor cît mai rapidă în producție și pentru ridicarea nivelului tehnic al procesului de producție. De asemenea, se subliniază necesitatea de a se procura întreprinderilor și institutelor de cercetare și proiectare cele mai recente și corespunzătoare publicații în domeniul de activitate respectiv.

Problemele în legătură cu documentarea din Hotărîrea privitoare la ridicarea nivelului tehnic al producției au constituit un prețios fir conducător și pentru activitatea de documentare desfășurată pentru deservirea industriei chimice.

Este cunoscut faptul că astăzi la baza oricărui progres tehnic stă o laborioasă muncă de cercetare. Pentru ca cercetarea să contribuie efectiv la dezvoltarea unui domeniu științific sau tehnic ea trebuie necondiționat să ia în consi-

derare experiența acumulată anterior, care formează punctul de plecare pentru noi descoperiri. Necunoașterea acestei experiențe duce fără îndoială nu numai la irosirea unei apreciabile cantități de muncă, de timp și de bani, ci chiar la stagnarea domeniului tehnic sau științific respectiv.

Se cunosc încă numeroase cazuri cînd oameni de știință sau tehnicieni urmăresc paralel aceleași probleme, care au fost rezolvate practic în alte părți, datorită în esență următoarelor motive:

— în publicațiile de specialitate apar de obicei aproximativ numai o treime din lucrările interesante din punct de vedere tehnic sau științific, în timp ce restul de două treimi, adică majoritatea lucrărilor, nu sînt publicate decît după un anumit timp, cînd valoarea lor informativă este mult mai scăzută;

— numai arareori se întîmplă ca publicarea unei lucrări de specialitate să coincidă cu necesitatea folosirii ei în practică, din care cauză găsirea la un moment dat a unei metode sau a unui procedeu absolut necesar întîmpină mari greutăți, chiar cu prețul unei risipe de timp și bani.

Valoarea practică a publicațiilor de orice natură (cărți, periodice, brevete, prospecte, microfilme, fotocopii, referate etc.) este cu mult micșorată dacă acestea nu sînt cuprinse imediat după apariție într-o evidență, pentru a putea fi găsite oricînd, în funcție de importanța lor. Se pune deci problema importantă de a cuprinde întreaga experiență acumulată într-un anumit domeniu și de a o pune neîntîrziat la îndemîna acelora care o vor folosi în activitatea lor. Acesta este în esență rolul documentării și chiar de aici se poate întrevedea necesitatea documentării în fiecare ramură de activitate tehnică sau științifică.

O definiție exactă a noțiunii de „documentare" nu a fost încă elaborată, deși s-au făcut mai multe propuneri. Astfel, la ultimul congres internațional de documentare în chimie, ținut la Londra în noiembrie 1955 — la care au participat și delegați din țara noastră — s-a conturat următoarea definiție: „documentare înseamnă a aduna, clasifica și completa documente de orice natură, precum și a distribui materialul adunat celor care îl solicită, prin comunicări verbale, publicații, reproduceri, înregistrări sau traduceri". Spre deosebire de „bibliografie", noțiune cu un caracter descriptiv și static, „documentarea" prezintă un aspect dinamic și un scop strict utilitar.

În Uniunea Sovietică termenul de „documentare" este mai puțin răspîndit, în locul său folosindu-se noțiunea de „informare tehnico-științifică". Informarea tehnico-științifică este elementul principal pus la îndemîna oamenilor de știință, cercetătorilor, proiectanților, inginerilor, tehnicienilor și în general tuturor lucrătorilor din ramura respectivă, pentru a fi la curent cu progresele tehnicii. Aceasta se realizează prin elaborarea și punerea la dispoziție de studii, bibliografii, cărți, periodice, reproduceri etc., pentru cei interesați.

Institutul de informare tehnico-științifică de la Moscova, întemeiat în anul 1953, dispune printre altele de: 2 300 tehnicieni de diferite specialități, 20 000 traducători și 13 000 specialiști pentru întocmirea referatelor. Numai în domeniul chimiei, buletinul bibliografic a analizat peste 100 000 referate.

Rolul documentării în cadrul evoluției științei și tehnicii moderne a fost recunoscut de acum 50—60 de ani. Într-adevăr, în anul 1895, în Belgia ia ființă „Institutul Internațional de Bibliografie", care avea drept scop crearea unui sistem de clasificare aplicabil tuturor subiectelor și prin aceasta realizarea unei bibliografii universale. Institutul Internațional de Bibliografie (I.I.B.) adoptă teoria unei „clasificări zecimale universale", publicînd prima lucrare asupra principiilor clasificării în anul 1905 („Manualul repertoriului bibliografic universal"). Tot în același an I.I.B. publică o lucrare în legătură cu utilizarea microfilmelor pentru reproducerea documentelor. La începuturile sale Institutul Internațional de Bibliografie reprezenta o asociație de persoane care se alăturaseră în mod individual și era axat îndeosebi pe problemele de bibliografie, adică pe o documentare cu un caracter static.

Avîntul industrial dintre anii 1920—1930 a deschis de fapt drumul documentației tehnice, trecîndu-se de la aspectul ei static (clasificarea și bibliografia) la o documentare dinamică — informarea rapidă a tehnicienilor și oamenilor de știință asupra celor mai noi descoperiri, folosindu-se pentru aceasta revistele de referate. Institutul Internațional de Bibliografie își schimbă și el atribuțiile și denumirea, transformîndu-se. În anul 1938 ia ființă Federația Internațională de Documentare. Scopurile acestei Federații, conform statutului adoptat în 1953, sînt, printre altele:

— să dezvolte organizarea și realizarea documentării în toate ramurile de activitate, astfel încît să se creeze o rețea internațională de documentare;

— să stabilească principiile care să conducă instituțiile membre ale federației în activitatea lor;

— să organizeze schimburi de informații între membrii federației;

— să convoace conferințe sau congrese internaționale pe teme de documentare, cum este și congresul din acest an, ținut în octombrie—noiembrie în Statele Unite, care a numărat printre membrii săi Uniunea Sovietică, R. P. Ungară, R. S. Cehoslovacă, R. P. Polonă, Franța, Republica Federală Germană, Statele Unite, Elveția, Brazilia, India, Japonia și țara noastră.

Paralel cu Federația Internațională de Documentare, un rol activ în dezvoltarea documentării pe plan internațional, prin subvenționarea unor centre de documentare, organizarea de conferințe, publicarea de materiale informative, îl are și UNESCO.

Importanța pe care o prezintă documentația tehnică în ultimii ani este ilustrată și de numărul din ce în ce mai mare de publicații. Specialiștii apreciază că de la descoperirea tiparului — în jurul anului 1440 — și pînă în prezent s-au publicat în lume peste 30 milioane volume din toate domeniile de activitate umană. Dacă ne referim numai la cărțile tehnice, anual apar peste 200 000 de titluri noi. În anul 1960 se prevede o producție de 270—290 000 titluri de cărți tehnice, cu 10—15% mai mult decît în anul 1938. Același fenomen se constată în domeniul publicațiilor periodice de specialitate, al căror număr atinge 80 000 de titluri, dintre care 35 000 aparțin diferitelor domenii tehnice și științelor naturii. Brevetele, care formează o bogată sursă de informații tehnice, se ridică numai în patru țări: Anglia, Franța, R.F.G. și S.U.A. la cifra de 6,5 milioane.

În domeniul chimiei, numărul de publicații înregistrează de asemenea creșteri spectaculoase. Față de anul 1936, cînd existau aproximativ 2 800 periodice de specialitate, în anul 1956 acest număr s-a ridicat la 7 051.

Un loc deosebit îl ocupă revistele de referate chimice: Referativnîi Jurnal, Chemisches Zentralblatt și Chemical Abstracts, unde sînt rezumate anual peste 120 000 articole de reviste și cărți.

Documentarea tehnică mai are însă și un alt aspect: politic și social. În majoritatea țărilor capitaliste, marile societăți și trusturi acordă documentării o importanță crescîndă. Pentru aceste cercuri documentarea reprezintă un element de bază în lupta împotriva concurenței, în vederea obținerii unor profituri cît mai ridicate de pe urma descoperirilor și raționalizărilor efectuate. În afară de centrele naționale de documentare (cum sînt cele din Franța și Anglia) fiecare trust și chiar societățile mai mici au cîte un serviciu de documentare axat pe specificul respectiv. Aici însă nu au acces decît tehnicienii și cercetătorii din instituția sau grupul industrial de care aparține serviciul de documentare, deoarece, după cum s-a arătat, scopul principal este lupta împotriva concurenței. Un loc important îl ocupă datele economice asupra situației pieților de desfacere, asupra activității firmelor cu profil asemănător și cele privitoare la apariția de brevete, iar problemele rezolvate pe baza documentației culese sînt de cele mai multe ori păstrate secret și nu sînt date publicității decît după un anumit timp.

Cu totul altfel se prezintă situația în țările socialiste, unde știința și tehnica sînt bunuri ale întregului popor, iar descoperirile științifice și tehnice sînt puse în slujba colectivității. Documentarea este factorul esențial în cunoașterea noului, punînd în mod permanent la îndemîna celor interesați lucrări originale, referate, traduceri etc. Pentru a ilustra felul cum este privită documentarea tehnică în țările socialiste, vom da cîteva date recente referitoare la situația din U.R.S.S. În anul 1954 Uniunea Sovietică era în fruntea tuturor țărilor în ceea ce privește volumul cărților tehnice tipărite, realizînd 20% din întregul număr de titluri editate în acel an, adică peste 40 000 volume. Conform statisticilor publicate de UNESCO, în anul 1954 au apărut 12 644 titluri noi, numai în domeniul matematicii și al științelor naturii, dintre care 25% erau editate în U.R.S.S.

Aceeași situație o întîlnim și la traduceri. Pentru același an 1954, un procent de 40% din lucrările traduse care se refereau la matematică sau la științele naturii erau traduceri din limba rusă.

Schimbul larg de publicații între țările socialiste, contactul direct între instituțiile de documentare din aceste țări, asigură o răspîndire largă a documentației tehnice, al cărei efect se constată în creșterea rapidă a producției lor industriale.

Academicianul S. Vavilov scria în 1947 în buletinul Academiei de Științe a U.R.S.S.: „Omul modern stă în fața bibliotecilor noastre imense ca un căutător de aur, care încearcă să găsească un grăunte din acest material prețios, într-o mare de nisip". Documentarea este aceea care, prin metodele cele mai eficace și totodată cele mai simple, ajută la găsirea documentației specifice unei anumite probleme.

Este lesne de înțeles complexitatea problemelor care se pun documentariștilor, pentru a ușura prin munca lor activitatea științifică și tehnică. Un studiu publicat în anul 1951 arată că o cercetare amănunțită a literaturii de specialitate aduce o economie de 10% în timp și bani la o problemă tehnică care se cere rezolvată (J. Chem. Ed. 28, 1951, 487). Aceasta a făcut pe un specialist în problemele de documentare să arate într-un articol recent (Chimia 6, 1958, 162) că un organism de documentare este util și rentabil numai atunci cînd utilizează forțe de muncă calificate.

În sectorul chimiei, activitatea de documentare este dusă de Centrul de Documentare al Petrolului și Chimiei din București. În cadrul acestui centru se elaborează lunar un buletin bibliografic, care apare din anul 1956, și buletine de rezumate și traduceri „Noutăți în petrol și chimie".

Aceste materiale sînt elaborate de tehnicieni de specialitate și ele cuprind aspectele principale legate îndeosebi de tehnologia de fabricație a diverselor întreprinderi din sector. Astfel, „Noutățile în petrol și chimie" sînt pre-

zentate în caiete lunare pe 12 tematici, fiecare tematică cuprinzînd rezumate, traduceri și studii de sinteză din articole recente, apărute cu 1—3 luni în urmă. În anul 1959 au apărut numai în buletinele de noutăți peste 2 500 pagini.

În afară de aceste două publicații, Centrul de Documentare a realizat în ultimii doi ani, în medie, circa 10 000—11 000 pagini traduse din publicațiile de specialitate și difuzate în sector. În plus, s-au realizat cîteva mii de pagini microfilmate și fotocopii la cererea unităților.

În anul 1960 fondul de cărți și reviste puse la îndemîna cititorilor s-a ridicat la 28 500 volume cărți și 10 700 numere de reviste, care au fost consultate numai în prima jumătate a anului de peste 8 000 cititori și au constituit un element principal în activitatea de documentare.

O altă latură a activității de documentare o constituie întocmirea de bibliografii și studii de sinteză cu caracter tehnic și economic axate pe cele mai importante probleme actuale și de perspectivă din industria chimică.

Mergînd pe linia răspîndirii cît mai rapide a materialelor documentare, s-au creat din anul 1958 grupe de documentare dotate cu materiale documentare axate pe specificul unităților din regiune în orașe cu puternică industrie chimică si petroliferă: Ploiești, Baia Mare, Mediaș, Timișoara, Cluj și Onești. Aceste grupe sînt conduse de cîte un inginer și urmăresc îndeosebi difuzarea documentației în întreprinderi, întocmirea de materiale documentare la cererea întreprinderilor și modul cum se aplică în unități.

Pe baza materialelor de documentare difuzate în sector întreprinderile au reușit să realizeze o serie de produse noi, să îmbunătățească tehnologiile de fabricație, să aplice metode noi de lucru și metode moderne de analiză. Ca exemple de unități care, prin aplicarea documentației primite, au realizat economii importante, pot fi citate: Combinatul chimic „Karl-Marx", Uzina de produse sodice Ocna Mureș, Uzinele „Nicolae Teclu", Fabrica „Solventul", Fabrica „Tableta", Fabrica „Steaua Roșie", „Întreprinderea chimico-farmaceutică nr. 2", Uzinele chimice Rîșnov și altele.

Ca exemple de introducere a unor procedee tehnologice noi se pot cita: punerea la punct a procedeului mixt de fabricare a negrului de furnal; introducerea unor aminoacizi în mediul de cultură de la fermentarea penicilinei; îmbunătățiri de fabricare a pastei mecanice din lemn; realizarea unei instalații universale pentru experimentarea procedeelor noi de sinteză a colorantilor ș.a.; realizarea de produse noi — vitamina B_{12}, tetraciclina, sulfhidratul de sodiu, cadmiul din prafurile volatile de filtre, coloranții de sulfocianină, hîrtia suport pentru seismografe etc. De asemenea, materialul documentar a contribuit la realizarea multor raționalizări care au influențat reducerea consumurilor specifice, la eliminarea importului unor produse și la mecanizarea și automatizarea diferitelor operații din procesele de fabricație.

În lumina sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R. și ca urmare a Hotărîrii Partidului și Guvernului privitoare la ridicarea nivelului tehnic al producției, documentării tehnice îi revine un rol de prim ordin.

Pe această linie se va intensifica îndeosebi munca de traducere, de întocmire a materialelor pentru noutăți și de mărire a numărului de fotocopii. Se vor elabora studii de sinteză cu caracter tehnico-economic privind industria de îngrășăminte, industria de cauciuc sintetic, industria de mase plastice, industria de fibre sintetice, industria de metale neferoase, acordîndu-se o atenție deosebită aplicării izotopilor radioactivi în tehnologia chimică. Prin păstrarea unor legături permanente cu I.D.T și Editura Tehnică se va completa activitatea multilaterală de documentare necesară industriei chimice.

Pentru maiștrii și tehnicienii din sector s-a trecut la elaborarea unor lucrări de nivel mediu, lucrări care cuprind date în legătură cu procesele tehnologice aplicate îndeosebi în unitățile noi.

Se va da o atenție sporită problemelor de automatizare și mecanizare, problemelor de coroziune, celor legate de apele reziduale și de igiena muncii.

Printr-un contact cît mai strîns cu întreprinderile și prin intermediul grupelor de documentare create în provincie, se va căuta a da răspuns cît mai rapid problemelor ce se ridică în activitatea întreprinderilor. Tot în scopul lărgirii sursei de informații tehnice s-a început organizarea unei colecții de brevete din țările cu industrie chimică avansată.

În sfîrșit, o altă importantă latură a activității de documentare o reprezintă dezvoltarea legăturilor cu institutele similare din străinătate, îndeosebi cu biblioteca „Lenin" și cu „Institutul de informare tehnico-științifică" din Moscova, de unde s-a primit un prețios ajutor și în anii trecuți.

Eforturile se îndreaptă deci, după cum se poate vedea, în două mari direcții: traducerea și selecționarea materialului documentar precum și elaborarea de studii cu caracter tehnico-economic, care să fie puse la îndemîna cadrelor din industria chimică. Conștienți fiind de marile sarcini puse în fața industriei noastre chimice, lucrătorii din sectorul de documentare vor căuta ca, prin rapiditatea și eficacitatea informației științifice, să ajute pe tovarășii din producție și din institutele de cercetări și proiectări să rezolve la nivelul tehnicii moderne numeroasele probleme care se ridică în prezent.

METODĂ COLORIMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA URMELOR DE COBALT

J. Scherzer şi V. Rona

Dimetilglioxima este un reactiv folosit de mult timp în analiza colorimetrică. Pe baza reacţiei dintre dimetilglioximă şi unele metale, s-au elaborat metode de determinare colorimetrică a nichelului, avînd la bază reacţia cunoscută a lui L. A. Ciugaev, a fierului bivalent [1] şi a cuprului [2].

Reacţia de culoare pe care o dă cobaltul cu dimetilglioxima este cunoscută de mult timp şi stă la baza unor metode de determinare colorimetrică a acestui element. Astfel, de exemplu, G. Bertrand şi M. Machebeuf [3] determină pe această cale cobaltul în produse biologice.

În anul 1933, A. Chiarottino [4] propune o altă reacţie de culoare pentru identificarea cobaltului, folosind ca reactiv dimetilglioxima şi benzidina. E. F. Brau [5] arată că alături de dimetilglioximă se pot folosi şi alţi derivaţi *p, p'*-diaminodifenilici, care cu ionul cobaltos dau o culoare intensă ce variază de la roşu-portocaliu la roşu-brun. E. F. Brau presupune că această coloraţie se datorează formării unor combinaţii merichinoidice.

G. Spacu şi C. G. Macarovici [6] folosesc reacţiile de culoare date de cobalt cu dimetilglioxima şi benzidina, respectiv dimetilglioxima şi *o*-tolidina pentru determinarea colorimetrică a cobaltului.

Ţinînd seamă de faptul că ionul cobaltos dă o reacţie de culoare foarte sensibilă cu dimetilglioxima şi *o*-dianisidina, în lucrarea de faţă ne-am propus să folosim această reacţie pentru determinarea colorimetrică a urmelor de cobalt.

Stabilirea condiţiilor de lucru

Pentru analiză s-a folosit o soluţie dozată 0,001 *M* de clorură cobaltoasă. Din această soluţie s-au preparat prin diluare soluţii de clorură cobaltoasă de concentraţiile dorite.

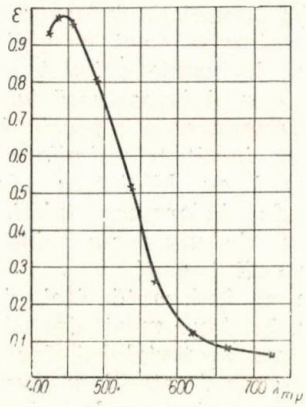


Fig. 1. Curba de absorbţie a soluţiei de clorură cobaltoasă tratată cu un exces de dimetilglioximă şi *o*-dianisidină.

Reactivi. Ca reactivi s-au folosit o soluţie alcoolică 0,25% de dimetilglioximă şi o soluţie alcoolică 0,1% de *o*-dianisidină proaspăt preparată. Pentru potrivirea *p*H-ului soluţiei la diferite valori, s-au folosit soluţii tampon obţinute prin amestecarea unei soluţii de acid acetic 0,1 *n* şi de hidroxid de amoniu 0,1 *n* în proporţiile necesare.

Măsurătorile au fost efectuate cu un colorimetru fotoelectric tip FEK-M, folosind cuve cu $d = 5$ cm.

Alegerea filtrului. În vederea alegerii filtrului optic s-a determinat curba de absorbţie a soluţiei galben-brune obţinute în urma reacţiei dintre clorura cobaltoasă, dimetilglioximă şi *o*-dianisidină, constatînd că maximul de absorbţie corespunde unei lungimi de undă de aproximativ 440 mμ. De aceea, toate măsurătorile colorimetrice au fost efectuate cu filtrul albastru al aparatului.

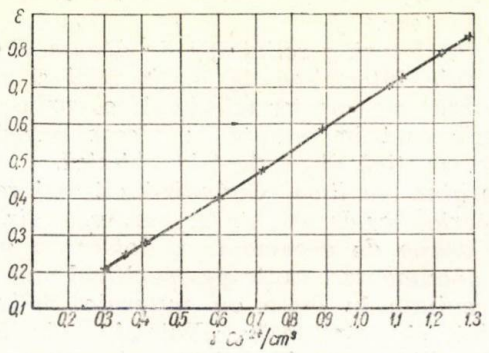


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia în cobalt a soluţiei (extincţia măsurată 30 min după prepararea soluţiilor).

Influenţa concentraţiei reactivilor. Pentru a stabili cantităţile optime de reactivi pentru determinarea colorimetrică a cobaltului, s-a urmărit influenţa unor cantităţi variate de dimetilglioximă şi *o*-dianisidină asupra extincţiei soluţiei. În acest scop s-a măsurat extincţia la o serie de soluţii cu aceeaşi concentraţie în cobalt şi cantităţi identice de dimetilglioximă (luată în mic exces), dar cantităţi variate de *o*-dianisidină. În mod analog s-a procedat cu o serie de soluţii în care cantitatea de cobalt şi *o*-dianisidină a fost constantă, iar cea de dimetilglioximă variabilă. În toate cazurile, extincţia soluţiilor a fost măsurată după intervale de timp identice. Pe baza acestor determinări s-au fixat pentru concentraţii de aproximativ 1 γ Co^{2+}/ml, următoarele cantităţi de reactivi: 2 ml soluţie 0,25% de dimetilglioximă şi 3 ml soluţie 0,1% de *o*-dianisidină la un volum total de 100 ml soluţie.

Domeniul valabilităţii legii lui Beer. Pentru a stabili domeniul în care extincţia variază liniar cu concentraţia în cobalt a soluţiei, s-au folosit cantităţile de reactivi stabilite anterior şi cantităţi variate de clorură cobaltoasă. Determinările efectuate arată că pentru soluţii cu o concentraţie de 0.3—1,3γ Co^{2+}/ml se respectă legea lui Beer la lungimi de undă cuprinse între 435 şi 440/mμ. *)

*) Variaţia extincţiei pentru concentraţii mai mici de 0.3γ Co^{2+}/ml nu a putut fi urmărită cu aparatul folosit, ceea ce nu exclude posibilitatea valabilităţii legii lui Beer şi la concentraţii sub 0,3γ Co^{2+}/ml.

Unele rezultate obținute la determinări de cobalt efectuate în acest domeniu de concentrație, în absența altor cationi, sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Numărul probei	Co luat, γ/ml	Co găsit, γ/ml	Eroarea, %
1	0,35	0,36	+ 2,9
2	0,46	0,46	—
3	0,88	0,90	+ 2,3
4	1,09	1,07	— 1,8
5	1,23	1,21	— 1,6

Influența timpului. Într-un balon cotat de 100 ml s-a introdus o cantitate cunoscută de clorură cobaltoasă, s-au adăugat soluțiile de dimetilglioximă și *o*-dianisidină în cantitățile indicate anterior și s-a diluat cu apă pînă la semn. Soluția obținută are o concentrație de 1γ Co^{2+}/ml.

Măsurînd extincția acestei soluții la diferite intervale de timp și reprezentînd grafic valorile obținute (fig. 3) s-a constatat că extincția crește în timp. Această creștere este mai pronunțată în primele 30 min după prepararea soluției.

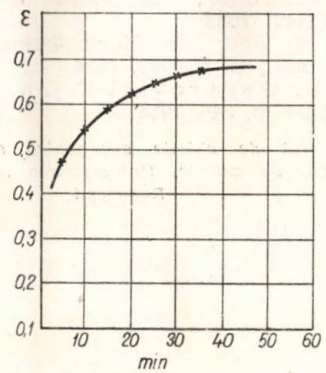


Fig. 3. Variația extincției în timp.

Ținînd seamă de datele obținute, toate măsurătorile colorimetrice au fost efectuate după 30 min de la prepararea soluțiilor.

Influența pH-ului. S-a urmărit influența pe care o exercită pH-ul soluției asupra extincției. În acest scop, la soluții de cobalt tratate cu cantitățile menționate de dimetilglioximă și *o*-dianisidină, s-au adăugat cîte 20 ml soluții tampon de acid acetic și hidroxid de amoniu, cu pH = 3, 4, 5, 6 și 8. Extincția s-a măsurat după 30 min de la prepararea soluțiilor.

Soluțiile cu pH = 3 și 8 au o extincție foarte mică. Rezultatele măsurătorilor efectuate la pH = 4, 5 și 6 sînt reprezentate grafic în fig. 4.

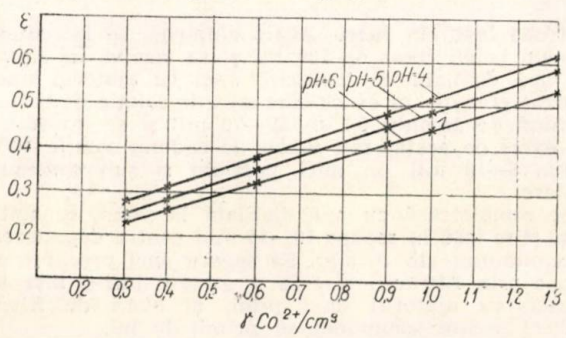


Fig. 4. Influența pH-ului asupra extincției.

Se observă că pentru concentrațiile de 0,3—1,3γ Co^{2+}/ml extincția variază liniar cu concentrația, la pH = 4, 5 și 6. Pentru o concentrație dată, extincția maximă se obține la soluțiile cu pH = 4. De aceea, este indicat ca măsurătorile colorimetrice să fie efectuate în soluții cu pH = 4.

Pe baza celor stabilite mai sus, s-au fixat condițiile de lucru pentru determinarea colorimetrică a cobaltului cu dimetilglioximă și *o*-dianisidina.

Modul de lucru. Într-un balon cotat de 100 ml se introduce soluția de analizat, care conține 0,03—0,15 mg Co. Cu ajutorul unei soluții tampon de acid acetic și hidroxid de amoniu se aduce pH-ul soluției la valoarea 4. Se adaugă 2 ml soluție 0,25% de dimetilglioximă, 3 ml soluție 0,1% de *o*-dianisidină și se completează cu apă pînă la semn. Extincția soluției se măsoară după 30 min în lumina obținută cu filtrul albastru (λ = 436 mμ), folosind cuve cu lungimea de 5 cm. Ca mediu optic vid se folosește apa.

În caz că se lucrează cu alte volume de soluție, cantitățile de reactivi se măresc, respectiv se micșorează în mod corespunzător.

Pentru obținerea curbei de etalonare se lucrează în condiții identice, folosind soluții cu concentrație cunoscută în Co.

Soluția tampon cu pH = 4 se obține amestecînd 1,41 volume soluție NH_4OH 0,1 *n* cu 8,59 volume soluție CH_3COOH 0,1 *n*.

Determinarea cobaltului în prezența altor metale

S-a studiat posibilitatea determinării cobaltului prin metoda descrisă în prezența unor metale întîlnite mai ales în oțeluri (Fe, Cr, Mn). În acest scop, la cantități variate din soluția sării de cobalt s-au adăugat cantități constante din soluția cu cationul străin și s-a determinat cobaltul prin metoda descrisă. La nevoie, cationul străin a fost complexat cu un agent de mascare.

Determinarea cobaltului în prezența fierului. S-a determinat cobaltul în prezență de sulfat feric. Deoarece ionii Fe^{3+} dau cu reactivii folosiți o slabă colorație, la fiecare probă de cobalt care conține ioni ferici, s-a adăugat o soluție de fluorură de sodiu 5% în mic exces. În felul acesta fierul trece în forma unei fluoruri complexe incolore. Rezultatele obținute la determinarea cobaltului în aceste condiții sînt cuprinse în tabela 2.

Tabela 2

Numărul probei	Co/ml, γ	Fe/ml, γ	Co : Fe	Co găsit, γ/ml	Eroarea, %
1	1,29	24	1 : 18	1,32	+ 2,3
2	1,00	24	1 : 24	1,01	+ 1,0
3	0,89	24	1 : 27	0,89	—
4	0,60	24	1 : 40	0,63	+ 5,0
5	0,41	24	1 : 60	0,40	— 2,4

Rezultatele obținute arată că în condițiile date cobaltul poate fi determinat în prezența unui exces de ioni ferici.

Determinarea cobaltului în prezența cromului. Cobaltul a fost determinat în prezență de clorură cromică. Deoarece ionii Cr^{3+} nu dau nici o reacție de

Tabela 3

Numărul probei	Co/ml, γ	Cr/ml, γ	Co : Cr	Co găsit, γ/ml	Eroarea, %
1	1,29	165	1 : 126	1,29	—
2	1,00	165	1 : 165	0,99	— 1,0
3	0,89	165	1 : 185	0,87	— 1,1
4	0,60	165	1 : 275	0,63	+ 5,0
5	0,41	165	1 : 410	0,39	— 4,9
6	0,30	165	1 : 550	0,29	— 3,3

culoare cu reactivii folosiţi, nu era necesar să se folosească un agent de mascare. Lucrînd în aceste condiţii, s-au obţinut rezultatele cuprinse în tabela 3.

Datele obţinute dovedesc posibilitatea determinării cobaltului prin metoda indicată, în prezenţa unui exces mare de crom.

Determinarea cobaltului în prezenţa manganului. Cobaltul a fost determinat în prezenţă de sulfat manganos. Lucrînd ca şi în cazul precedent, s-au obţinut rezultatele cuprinse în tabela 4.

Tabela 4

Numărul probei	Co/ml, γ	Mn/ml, γ	Co : Mn	Co găsit, γ/ml.	Eroarea, %
1	1,29	156	1 : 121	1,30	+ 0,8
2	1,00	156	1 : 156	1,02	+ 2,0
3	0,89	156	1 : 175	0,92	+ 3,4
4	0,60	156	1 : 260	0,63	+ 5,0
5	0,41	156	1 : 380	0,40	− 2,4

Datele din tabelă arată că metoda este adecvată pentru dozarea cobaltului în prezenţa unui mare exces de mangan.

Cantităţile de fier, crom şi mangan indicate în tabelă nu reprezintă cantităţile maxime ale acestor elemente, în prezenţa cărora cobaltul poate fi determinat.

Examinarea rezultatelor obţinute în această lucrare arată că metoda propusă permite dozarea urmelor de cobalt în prezenţă de fier, crom şi mangan. Nichelul împiedică determinarea cobaltului prin această metodă, deoarece precipită cu dimetilglioxima.

Concluzii

Pe baza reacţiei de culoare pe care o dau sărurile cobaltoase cu dimetilglioxima şi *o*-dianisidina, s-a elaborat o metodă colorimetrică sensibilă pentru determinarea cobaltului în soluţii cu concentraţia cuprinsă între 0,3 şi 1,3γ Co/ml.

S-a stabilit influenţa pe care o exercită asupra determinării diferiţi factori ca: concentraţia reactivilor, timpul, *p*H-ul soluţiei.

Metoda propusă permite determinarea urmelor de cobalt în prezenţă de fier, crom şi mangan.

BIBLIOGRAFIE

1. Ciugaev L. A., Orelkin B. P., JRFHO, *46*, p. 1874, 1914.
2. Peşkova V. M., Levontin M. E., Litvin K. I., JAH, *3*, p. 161, 1948.
3. Bertrand G., Machebeuf M., C. r. *180*, p. 993, 1925.
4. Chiarottino A., Ind. Chim. *8*, p. 32. 1933; C. I., 2145, 1933.
5. Brau E. F., Rev. Fac. Cienc. Quim. La Plata, *6*, p. 65, 1934; C. I. 2797, 1934.
6. Spacu G., Macarovici C. Gh., Bull. Soc. de St. Cluj *8*, p. 245, 1935.

Laboratorul de chimie anorganică şi analitică al Facultăţii de chimie, Universitatea „C. I. Parhon", Bucureşti

O NOUĂ METODĂ VOLUMETRICĂ DE DETERMINARE A PIPERAZINEI

Conf. I. Grecu

Piperazina este o substanţă cristalină, incoloră, fără miros şi cu gust sărat. Deoarece absoarbe uşor apa şi bioxidul de carbon din atmosferă, în practică se foloseşte mai ales hexahidratul de piperazină ($C_4H_{10}N_2.6H_2O$) sau unele săruri (adipat, citrat).

Piperazina are din punct de vedere farmacodinamic o acţiune antigutoasă, formînd cu acidul uric un urat solubil care se elimină uşor, şi o acţiune antihelmintică, deoarece paralizează sistemul nervos al viermilor cilindrici, favorizînd eliminarea lor.

În literatura de specialitate sînt descrise puţine metode de determinare cantitativă a piperazinei. Astfel, majoritatea farmacopeelor, ca şi F.R. ed. VII, determină piperazina volumetric, prin titrare cu o soluţie de acid sulfuric 0,1 *n*, în prezenţa metiloranjului ca indicator.

M. Hädicke determină hidratul de piperazină argentimetric după precipitare cu o soluţie de sare Reinecke 2—3% sau cu tetrafenilborat de sodiu, iar J. Erben îl determină complexometric după precipitare cu o soluţie de clorură mercurică 0,1 *M*. Gravimetric, piperazina se poate determina prin precipitare cu o soluţie de acid silicowolframic după A. Castiglioni, sau cu sare Reinecke după N. Bandel, cu tetrafenilboratul de sodiu după M. Hädicke sau cu acid picric după Ch. Morin.

Metoda pe care o propune autorul se bazează pe proprietatea piperazinei de a forma cu ionul cadmiu o combinaţie complexă, greu solubilă, în prezenţa unui exces de sulfocianură de amoniu 0,1 *n*. Combinaţia complexă $[Cd\ (C_4H_{10}N_2)]\ (SCN)_2$ s-a folosit de către autor şi la determinarea gravimetrică a cadmiului şi a piperazinei. După separarea precipitatului prin filtrare, se titrează o cantitate cunoscută de azotat de argint 0,1 *n* cu filtratul care conţine excesul de sulfocianură de amoniu, în prezenţa alaunului feric ca indicator.

Modul de lucru

Proba luată în lucru, exact cîntărită, se introduce într-un balon cotat de 100 ml şi se dizolvă în cîţiva ml apă distilată. Se măsoară apoi cu ajutorul unei biurete gradate un exces cunoscut de soluţie de sulfocianură de amoniu 0,1 *n* (50—70 ml) şi se introduce un exces de acetat sau sulfat de cadmiu soluţie 10% (circa 5—10 ml) în mici porţiuni şi sub continuă agitare.

Se completează cu apă distilată la semn, se agită bine şi se lasă în repaos 10—15 min pentru depunerea precipitatului alb format. Se separă apoi precipitatul depus prin filtrarea directă a soluţiei într-o biuretă uscată, cu ajutorul unei pîlnii şi hîrtii de filtru perfect uscate, aruncîndu-se primii 10 ml.

Cu filtratul obţinut, care conţine excesul de sulfocianură de amoniu 0,1 *n*, se titrează o cantitate cunoscută de azotat de argint 0,1 *n* (20—25 ml) căreia i se adaugă în prealabil 20—30 ml apă, 1—2 ml acid azotic conc. şi 2 ml soluţie alaun feriamoniacal 30%. Rezultatul obţinut este raportat la 100

ml soluţie (volumul total al balonului cotat) ; scăzînd această cifră din cantitatea de sulfocianură de amoniu în grame, adăugată iniţial, obţinem cantitatea de sulfocianură de amoniu intrată în complex : $[Cd\ (C_4H_{10}N_2)](SCN)_2$.

Din calcul se deduce cantitatea corespunzătoare de hidrat de piperazină.

Exactitatea metodei a fost verificată pe hidrat de piperazină farmaceutică.

Cîteva din rezultatele obţinute sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

Nr. det.	Hidrat de piperazină cîntărit, g	Hidrat de piperazină găsit, g	Hidrat de piperazină găsit, %	Eroare absolută faţă de M	Rezultatul calculului statistic matematic
1	0,18240	0,180341	98,78	0,14	$M = 98,73\%$
2	0,19531	0,191852	98,23	0,50	$S_M = \pm 0,12$
3	0,20165	0,199234	98,80	0,07	$S = \pm 0,41$
4	0,22750	0,224461	98,66	0,07	$\alpha = 0,95$
5	0,24381	0,24190	99,22	0,49	$A = 98,73 \pm 0,26\%$
6	0,25565	0,25085	98,12	0,61	
7	0,28549	0,28122	98,51	0,22	
8	0,29760	0,29482	99 07	0,34	
9	0,30684	0,30425	99,15	0,42	
10	0,32887	0,322650	98,10	0,63	
11	0,35862	0,355941	99,25	0,52	
12	0,44619	0,44081	98,80	0,07	

Conform F.R. ed. VII piperazina conţinută trebuie să fie în valoare de 97%. Media a două determinări volumetrice, efectuate după F.R. ed. VII pe acelaşi sort de hidrat de piperazină, a fost de 98,61%.

Metoda descrisă s-a folosit şi la determinarea hidratului de piperazină din produsul CIF „Vermicid", care are următoarea compoziţie :

Piperazinum hidratum	20 g.
Excipient q.s.ad.	100 g.

Luînd în lucru 2—3 g Vermicid, şi lucrînd ca mai sus, s-au obţinut la patru probe următoarele rezultate : 97,48%, 97,32%, 97,36%, 97,42% ; media determinărilor a fost deci 97,39% după metoda pe care o propune autorul şi 97,32% (la două probe) după F.R. ed. VII.

Concluzii

S-a pus la punct o nouă metodă volumetrică de determinare a hidratului de piperazină, bazată pe formarea combinaţiei complexe cadmiu-sulfocian-piperazină.

Metoda propusă pentru dozarea hidratului de piperazină ca atare sau asociat în produsul oficinal CIF „Vermicid" este uşor de executat, rapidă şi suficient de exactă.

Foloseşte reactivi ieftini şi accesibili oricărui laborator.

Laboratorul de chimie anorganică
Facultatea de farmacie
Cluj

CONTRIBUŢII LA DOZAREA FENILBUTAZONEI

R. Vasiliev, Vera Scînteie şi I. Chialda

Fenilbutazona (1,2-difenil, 4-*n*-butil-3,5-pirazolidindiona) [1] este un medicament cu proprietăţi antiinflamatorii, folosit în afecţiunile reumatice, artrite, gută etc. [2, 3] şi oficializat de unele farmacopei [4, 5].

În terapeutică este cunoscută sub diferite denumiri ca : butadion, butazolidin, pirazolidin, butylpirin, butalidon, butartril [3] şi butalgin.

Încă din 1952, Kalvoda şi Zýka [6] pun la punct un procedeu polarimetric pentru dozarea acestui produs cu clorură mercurică.

În anul 1956, Breughelmans şi Braun [7] studiind metodele acidimetrice, care folosesc ca mediu de titrare acetona sau alcoolul etilic la indicator fenolftaleină, stabilesc un procedeu acidimetric în alcool etilic de 94° la indicator roşu de crezol.

Datele din literatură [4] prevăd o tehnică acidimetrică în mediu de dioxan, iar cele din [5] oficializează dozarea acidimetrică în acetonă la fenolftaleină.

Iančik, Kraus, Budĕšinskỳ şi Činkova [8] stabilesc două variante bromatometrice, izolînd totodată produsul ce rezultă din reacţie.

Din metodele acidimetrice pentru dozarea fenilbutazonei, descrise în literatură, rezultă că se folosesc doi indicatori şi trei dizolvanţi diferiţi şi anume : pe de o parte, fenolftaleina şi roşul de crezol cu zone de viraj diferite [9] pentru acelaşi dizolvant (alcoolul etilic), iar pe de altă parte, acelaşi indicator (fenolftaleina) pentru dizolvanţi cu caracter diferit [10] (alcoolul etilic, dioxanul şi acetona) [4, 5, 7].

Aceasta a determinat pe autori să facă un studiu asupra metodelor acidimetrice, în vederea precizării celui mai bun procedeu. Cercetările au condus la stabilirea unei metode noi, care face obiectul prezentei expuneri.

Cercetări preliminare

S-au studiat în prealabil următoarele metode acidimetrice descrise în literatură :

— în mediu de titrare acetonă, indicator fenolftaleină [5] ;

— în mediu de titrare etanol, indicator fenolftaleină [7] ;

— în mediu de titrare etanol, indicator roşu de crezol [7].

Asupra metodei [4], prevăzînd dozarea fenilbutazonei în mediu de dioxan la indicator fenolftaleină, nu este locul a se insista, întrucît în datele din [5] dioxanul a fost înlocuit cu acetonă.

Ca mijloc de cercetare, s-a folosit dozarea potenţiometrică şi urmărirea concomitentă a virajului indicatorului. În acest scop, s-a întrebuinţat un potenţiometru cu tuburi electronice, de fabricaţie maghiară (Orion), şi electrozi de sticlă şi calomel saturat.

Tehnica de dozare a fost respectată conform indicaţiilor prescrise în literatură [5, 7] pentru fiecare metodă experimentată.

După cum rezultă din cercetările făcute (fig. 1, 2, 3), pentru metodele experimentate, virajul indicatorului se produce după punctul de echivalenţă stabilit potenţiometric, ceea ce duce la rezultate mărite.

Admiţînd că sesizarea virajului are loc atunci cînd minimum de indicator şi-a schimbat coloraţia, calculul erorilor de titrare — pentru rezultatele ce s-au obţinut — în prima aproximare, dă următoarele valori pentru fiecare metodă :

I. Dizolvant acetonă — indicator fenolftaleină [5]

$$E_T \gtrsim + 0{,}9\%$$

II. Dizolvant etanol — indicator fenolftaleină [7]

$$E_T \gtrsim + 1{,}2\%$$

III. Dizolvant etanol — indicator roşu de crezol [7]

$$E_T \gtrsim + 0{,}50\%$$

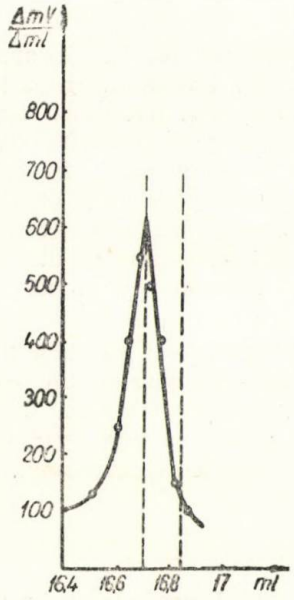


Fig. 1. Titrarea în acetonă, indicator fenolftaleină.

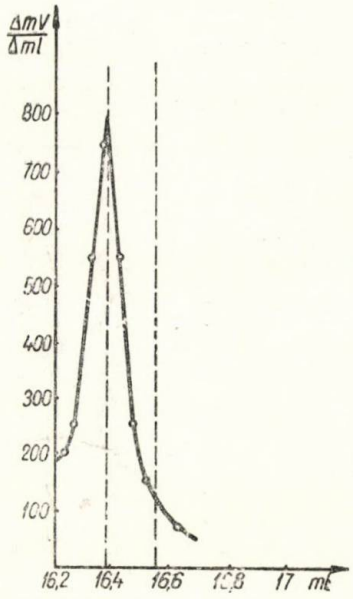


Fig. 2. Titrarea în etanol, indicator fenolftaleină.

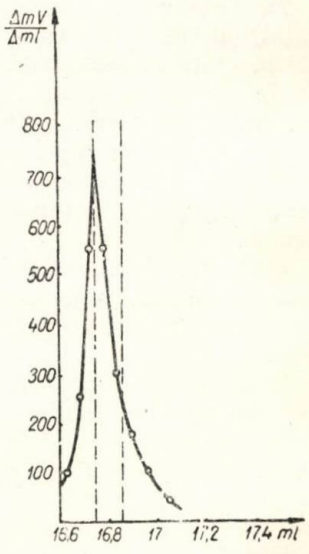


Fig. 3. Titrarea în etanol, indicator roşu de crezol.

Se precizează că în literatură există unele sesizări asupra rezultatelor volumetrice mărite, obţinute prin primele două metode [7, 8], fără să se fi făcut cercetări mai amănunţite asupra exactităţii metodelor şi preciziei rezultatelor.

În ceea ce priveşte *I*-a şi a *III*-a metodă, împreună cu alţi colaboratori s-au sesizat unele aspecte analitice într-un studiu făcut anterior asupra derivaţilor pirazolonici [9].

Faţă de cele arătate, rezultă că atît dizolvanţii cît şi indicatorii folosiţi la dozarea acidimetrică a fenilbutazonei nu reprezintă alegerea cea mai bună, nici chiar în cazul celei de a *III*-a metode experimentate [7], pentru care se obţin erorile cele mai mici.

Acest motiv a determinat găsirea unor condiţii de titrare corespunzătoare, iar cercetările au condus la stabilirea unei metode noi.

Principiul metodei

Ţinînd seamă de comportarea diferiţilor indicatori în diferite medii de titrare, precum şi de interacţiunile dintre reactanţii din sisteme [10—15], s-a reuşit a se stabili o metodă de dozare acidimetrică a fenilbutazonei în mediu apă+acetonă, la indicator roşu de fenol.

Partea experimentală

Reactivii necesari : soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 0,10 *n* ; acetonă şi soluţie de indicator roşu de fenol (0,05 g roşu de fenol se dizolvă într-un amestec de 45 ml acetonă şi 5 ml apă).

Fenilbutazona folosită a fost în prealabil verificată din punct de vedere al purităţii şi

găsită corespunzătoare pentru scopuri farmaceutice.

Tehnica de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică aproximativ 0,50 g fenilbutazonă, se aduc într-un flacon de titrare, se dizolvă în 30 ml acetonă, se adaugă 15 ml apă, 2—3 picături roșu de fenol și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu 0,10 *n* pînă la virajul indicatorului de la galben la violet.

Se face concomitent o probă martor, exact în aceleași condiții, fără fenilbutazonă, ținînd seamă la calcule de numărul de ml folosiți la neutralizare (echivalent = 0,03084 g).

Se mai poate folosi și altă tehnică, evitînd martorul și anume întrebuințînd pentru dizolvarea fenilbutazonei luată în lucru, un amestec de 30 ml acetonă + 15 ml apă, neutralizat în prealabil la 2—3 picături indicator.

Se atrage atenția că dizolvarea completă a substanței durează, în acest caz, aproximativ 10—15 min.

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea față de *M*
1	0,5232	99,95	+ 0,14
2	0,5146	99,79	— 0,03
3	0,5000	99,78	— 0,04
4	0,5049	99 72	— 0,10
5	0,4923	99,73	— 0,09
6	0,4764	99 78	— 0,04
7	0,5234	99,90	+ 0,08
8	0,5016	99,85	+ 0,03
9	0,5152	99,92	+ 0,10
10	0,4979	99,75	— 0,07
11	0,5300	99,79	— 0,03
12	0,5282	99,84	+ 0,02

$M = 99{,}82$; $S_M = \pm 0{,}02$; $S = \pm 0{,}08$
$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 99{,}82 \pm 0.05$

Discutarea și interpretarea rezultatelor

Folosirea diferiților dizolvanți organici la dozarea fenilbutazonei se datorește faptului că această substanță este insolubilă în apă.

Din cunoștințele ce le avem, în lucrările citate anterior nu există indicația că la alegerea dizolvantului s-a ținut seamă de acțiunea acestuia (nivelatoare sau diferențială) asupra reactanților.

Faptul devine evident în cazul dozării fenilbutazonei în mediu de acetonă [5] — solvent diferențial — cînd este neglijat efectul nivelator al apei introduse odată cu soluția apoasă 0,10 *n* de hidroxid de sodiu.

Ținînd seamă că raportul dintre componenții amestecului dizolvant are o influență apreciabilă asupra *p*K indicatorului, a sensibilității acestuia, precum și asupra *p*H la punctul de echivalență etc., s-a acordat o atenție deosebită la alegerea dizolvantului și a indicatorului, în vederea stabilirii unei metode exacte, cu rezultate precise.

Cercetările au demonstrat că pentru scopul propus, cel mai indicat dizolvant este amestecul acetonă + apă.

Întrucît acetona este un dizolvant diferențial, iar apa are efect nivelator, s-au ales condițiile de dozare astfel încît, la sfîrșitul titrării, raportul acetonă/apă să fie $\approx 1:1$. Aceasta se realizează dacă se iau în lucru aproximativ 0,50 g fenilbutazonă (echivalent cu $\cong 16$ ml soluție apoasă 0,1 *n* de hidroxid de sodiu) și se dizolvă în 30 ml acetonă + 15 ml apă : $\frac{30}{15+16} \approx 1:1$.

Din curba de titrare obținută potențiometric, în condițiile stabilite de noi (fig. 4), rezultă că *p*H de echivalență este $\approx 9{,}1$ ($\pm 0{,}05$). Aceasta a permis să se folosească drept indicator roșu de fenol, care are *p*K = 9,4 în mediu de acetonă + apă (1 : 1) [12], de unde în prima aproximare rezultă că în limita inferioară de viraj a indicatorului (*p*H = 8,4) este inclus punctul de echivalență, ceea ce satisface condiția fundamentală la alegerea indicatorului pentru exactitatea metodei.

Urmărind vizual virajul indicatorului, concomitent cu determinarea potențiometrică, în condițiile metodei prescrise, s-a observat că la *p*T $\approx 8{,}60$ ($\pm 0{,}05$) se poate sesiza o primă schimbare de culoare a indicatorului, cînd poate să apară o colorație portocalie care devine roșie-violetă la *p*T $\approx 9{,}30$ ($\pm 0{,}05$).

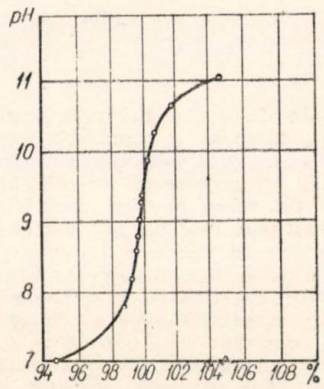


Fig. 4. Curba de titrare în mediu de acetonă + apă 1 : 1.

Întrucît, pentru *p*T $\approx 8{,}60$ ($\pm 0{,}05$) corespunde $\approx 99{,}8\%$ fenilbutazonă titrată, iar pentru pT $\approx 9{,}30$($\pm 0{,}05$) corespunde $\approx 100{,}10\%$ substanță titrată, rezultă că erorile de titrare

posibile sînt cuprinse între $E_T \approx -0{,}2\%$ şi $E_T \approx +0{,}10\%$ (fig. 4), ceea ce explică precizia determinărilor (tabela 1).

Metoda stabilită a fost extinsă cu rezultate bune şi asupra amestecurilor cu fenilbutazonă, ceea ce constituie obiectul altor cercetări, ale aceloraşi autori.

Concluzii

Studiile asupra unor metode acidimetrice de dozare a fenilbutazonei, descrise în literatură, au arătat că virajul indicatorilor se produce după punctul de echivalenţă.

Acordînd o atenţie deosebită la alegerea dizolvantului, cercetările autorilor au condus la folosirea amestecului acetonă+apă, astfel încît la sfîrşitul dozării, raportul acetonă/apă să fie aproximativ 1 : 1.

Această condiţie permite întrebuinţarea indicatorului roşu de fenol, a cărui limită inferioară de viraj include punctul de echivalenţă la titrarea fenilbutazonei cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,10 *n*.

Verificările potenţiometrice, făcute cu o concomitentă observare vizuală a virajului indicatorului, au confirmat exactitatea metodei propuse şi precizia rezultatelor obţinute.

Cercetările au fost extinse şi asupra amestecurilor medicamentoase cu fenilbutazonă.

BIBLIOGRAFIE

1. Ciorănescu E., Medicamente de sinteză, 82—83, Editura Tehnică, Bucureşti, 1957.
2. Indenbaum I. S., Perşina G. N., Lekarstvennîe preparatî, *31*, Moskva, 1956.
3. Iavorskii N. P., Apt. Delo 1—93, 1959.
4. * * *, British Pharmaceutical Codex, 575, London, 1954.
5. * * *, Addendum to British Pharmacopoeia, *64*, London, 1955.
6. Kalvoda R., Zýka J., Chem. List. *46*, *56*, 1952.
7. Breughelmans J., Braun J., J. Pharm. Belg. 7—*8*, 309—337, 1956.
8. Iančik F., Kraus E., Buděšinsky B., Činková O., Céskl, Farm. *2 (VI)*, 105—107, 1957.
9. Vasiliev R., Scînteie V., Chialda I., Sişman El., Fruchter J., Jecu M., Farmacia, *2*, 1960.
10. Liteanu C., Manual de chimie analitică cantitativă, Volumetria, 104, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956.
11. Komar N. P., Osnovo Kacestvennogo himicescogo analiza, Harkovskii Universitet, 1955.
12. Kolthoff I., Sandell I., Analiza cantitativă, Goshimizdat, Moskva, Leningrad, 1948.
13. Izmailov N. A., Elektrohimiia rostvorov, Harkovskii Universitet, 1959.
14. Neniţescu C. D., Tratat elementar de chimie organică, vol. *I*, Bucureşti, 1959.
15. Temnikova T. I., Curs teoreticeskih osnov organiceskoi himii, Goshimizdat, Leningrad, 1959.

Lucrarea a fost executată de Institutul de cercetări farmaceutice şi controlul medicamentelor, Bucureşti

PROTECŢIA MUNCII

DETECŢIA RAPIDĂ A HIDROGENULUI SULFURAT

Ing. N. Dumitrescu şi ing. Z. Ionescu
Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii C. C. S.
Chim. A. Grigorescu şi chim. I. Siraev
Fabrica de mase plastice „Bucureşti"

În articolul de faţă prezentăm detectorul de hidrogen sulfurat, realizat în urma cercetărilor efectuate de către colectivul laboratorului de chimie al I.C.S.P.M.—C.C.S. în colaborare cu colectivul laboratorului fabricii de mase plastice „Bucureşti".

Hidrogenul sulfurat este un gaz toxic şi exploziv, care poate provoca accidente în industrie, în special în industria chimică, metalurgică şi minieră.

Considerăm util ca, înainte de a trece la expunerea rezultatelor cercetărilor care au condus la realizarea tubului detector de hidrogen sulfurat, să reamintim unele proprietăţi fizico-chimice care fac ca acest gaz să fie periculos, precum şi acţiunea lui toxică asupra organismului.

Proprietăţi fizico-chimice

În condiţii normale de presiune şi temperatură hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, cu miros caracteristic de ouă alterate. Este uşor solubil în apă; astfel, un volum apă dizolvă 2,6 volume H_2S la 20°C.

Arde cu flacără albăstruie conform reacţiilor :

$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S$ (cu cantitate suficientă de O_2).

$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$ (în exces de O_2).

Disociaţia termică începe la 400°C şi este practic completă la 1 700°C.

Temperatura de fierbere, 60°C.
Tensiunea de vapori, 20 at la 25,5°C.
Densitatea vaporilor faţă de aer, 1,19.
Temperatura de autoaprindere, 290°C.
Limita de explozie, vol : 4,30—45%.
Limita de explozie, g/m³ : 60—650.

H_2S poate lua foc datorită căldurii sau în contact cu o flacără. Se stinge cu bioxid de carbon şi tetraclorură de carbon. Exploziile provocate de creşterea temperaturii sau de o flacără sînt mai moderate decît cele provocate de lovirea tuburilor cu H_2S comprimat.

Hidrogenul sulfurat în soluţie se oxidează mai uşor, separînd sulf. Reacţionează violent cu substanţe

oxidante. Bromul şi iodul liber se reduc uşor de către H_2S, care este un reducător puternic, pînă la HBr sau respectiv HI.

Caracteristici generale ale acţiunii toxice asupra organismului

H_2S este un gaz toxic. Reacţia organismului în cazul intoxicării variază funcţie de concentraţia H_2S în aerul inspirat şi de rezistenţa fiecărui organism în parte.

Aspectul general al intoxicării cu H_2S îl constituie tulburările respiratorii şi nervoase. Acţiunea toxică este rezultatul unei asfixii toxice prin reducerea oxihemoglobinei. H_2S se combină cu bicarbonaţii alcalini prezenţi în mucoase, dînd naştere sulfurii de sodiu, prin intermediul căreia este redusă oxihemoglobina. Reacţiile ulterioare ale organismului se datoresc respiraţiei sulfurilor. O parte a sulfurilor este resorbită de plămîni, de unde trece în sînge, provocînd reacţii cardio-respiratorii. O altă parte hidrolizează, punînd în libertate H_2S care, în prezenţa O_2 şi alcaliilor din sînge, formează sulfaţi toxici. Asfixia toxică se mai explică prin oprirea sau inhibarea funcţiei fermenţilor oxidanţi, cînd ţesuturile nu mai asimilează oxigenul, şi prin paralizia centrului nervos respirator. H_2S are, de asemenea, o puternică acţiune iritantă asupra căilor respiratorii superioare şi asupra ochilor.

Simptomatologia intoxicării cu H_2S prezintă două forme: intoxicaţia acută şi intoxicaţia cronică.

Intoxicaţia acută

Inhalarea unei cantităţi mari de H_2S poate produce în cîteva secunde leşinul, urmat de moarte, prin oprirea respiraţiei. Astfel. o expunere de 30 min într-o atmosferă care conţine 1,16—1,40 mg H_2S/l aer poate fi foarte periculoasă, iar la concentraţii ceva mai mari, moartea este instantanee. La o expunere de 30 min într-o atmosferă care conţine 0,7 mg H_2S/l aer, intoxicatul are dureri de cap, ameţeli, mersul şovăitor, toate aceste fenomene fiind urmate cîteodată de bronşită sau bronhopneumonie. Respiraţia într-o atmosferă cu concentraţii mai mici de H_2S produce o puternică iritaţie a ochilor şi a căilor respiratorii. La o expunere mai îndelungată, gazarea plămînilor este urmată de tuse, sufocaţii şi chiar edem pulmonar.

Intoxicaţia cronică

Se produce în cazul expunerii îndelungate şi repetate într-o atmosferă în care este depăşită limita concentraţiei maxime admisibile 0,01 mg H_2S/l aer; se manifestă prin dureri de cap, ameţeli, inflamarea conjuctivei, fotofobie, tulburări de vedere, tulburări digestive, greţuri, pierderea apetitului, pierderea în greutate, ceea ce duce la o stare de anemie generală.

Cu toate că H_2S are un miros caracteristic şi pătrunzător, muncitorii care lucrează un timp mai îndelungat într-o atmosferă viciată sînt expuşi pericolului intoxicării prin faptul că el atacă nervii mirosului, diminuînd astfel posibilitatea de a fi detectat cu ajutorul mirosului tocmai atunci cînd devine mai periculos prin concentraţia lui în atmosferă. Se cunosc şi cazuri cînd, dimpotrivă, se creează o sensibilitate mărită faţă de mirosul de H_2S.

Dăm mai jos cîteva date care arată cum evoluează perceperea cu ajutorul mirosului a H_2S, pe măsura creşterii concentraţiei:

— la concentraţii de 0,0014—0,0023 mg/l se constată un miros neînsemnat, dar uşor perceptibil, de H_2S;

— la concentraţia de 0,0023 mg/l mirosul este intens, însă nu neplăcut pentru cei obişnuiţi cu el;

— la concentraţia de 0,004 mg/l, mirosul este intens;

— la concentraţia de 0,007—0,011 mg/l mirosul este neplăcut chiar pentru cei obişnuiţi cu el;

— la concentraţii mai mari, mirosul devine din ce în ce mai puţin intens şi neplăcut.

În concluzie, se remarcă faptul că aproape imediat după depăşirea limitei concentraţiei maxime admisibile (0,01 mg/l), deci atunci cînd pericolul de intoxicare devine iminent, H_2S se percepe din ce în ce mai puţin, fapt care îl face deosebit de periculos.

Concentraţia toxică a hidrogenului sulfurat este de 0,60—0,84 mg H_2S/l aer pentru 1/2—1 oră.

Norme pentru concentraţia maximă admisibilă a hidrogenului sulfurat

În ţara noastră, ca şi în U.R.S.S., limita maximă admisibilă a concentraţiei hidrogenului sulfurat în atmosfera locurilor de muncă a fost fixată la 0,01 mg H_2S/l aer pentru 8 ore de muncă — (STAS 1238-55 şi normele sanitare pentru amplasarea şi proiectarea întreprinderilor industriale — N.S.P.I. — aprobate prin H.C.M. nr. 769/1957). În S.U.A., Anglia şi celelalte ţări capitaliste, limita maximă admisă a concentraţiei este 0,03 mg H_2S/l aer sau 20 p.p.m.

★

Pentru prevenirea intoxicaţiilor şi accidentelor cauzate de acţiunea puternic toxică a hidrogenului sulfurat în industrie, au fost efectuate determinări ale atmosferei nocive cu ajutorul metodelor precise, dar laborioase, de absorbţie a gazului în diferite soluţii şi dozarea ulterioară a H_2S, titrimetric sau colorimetric. Aceste metode nu pot fi aplicate însă în toate locurile de muncă şi nu pot urmări variaţia concentraţiei H_2S în timpul proceselor tehnologice de producţie.

În literatura referitoare la detectarea H_2S se găsesc o serie de metode fizice, fizico-chimice şi chimice care rezolvă parţial această problemă.

O metodă fizică de detecţie a H_2S este analizorul de gaz al lui A. P. Ovaharenko şi M. M. Korosteleva, care se bazează pe schimbarea conductibilităţii, prin absorbţia H_2S. Ca metodă fizico-chimică citäm analizorul de gaz al lui L. V. Sorg şi J. C. Lamkin, care măsoară fotoelectric transparenţa unui strat de gelatină tratat cu acetat de plumb şi menţinut în atmosferă viciată cu H_2S.

Metodele chimice de detecţie rapidă a H_2S din atmosferă utilizate în prezent folosesc fie hîrtie de filtru impregnată, fie tubuşoare umplute cu silicagel impregnat. Reţetele de impregnare diferă de la o metodă la alta, funcţie de reactivul utilizat, de asocierea lui cu alte substanţe, de diluţie etc.

Pentru urmărirea variaţiei concentraţiei H_2S periodic în timpul proceselor tehnologice, unele întreprinderi folosesc tuburi detectoare sau aparate din import, care înregistrează automat concentraţia H_2S.

Această situaţie a impus realizarea unui aparat simplu pentru urmărirea concentraţiilor periculoase de H_2S la locurile de muncă, a cărui manevrare să fie accesibilă unui personal mai puţin specializat.

Astfel s-a ajuns la realizarea tubului detector de H_2S, ataşat la o pompă de detecţie cu ajutorul căreia se absoarbe prin tubul detector o anumită cantitate de aer viciat. Tubul detector este umplut cu silicagel impregnat cu un reactiv avînd ca bază acetatul de plumb. Coloana de silicagel prin care trece aerul viciat se colorează pe o anumită lungime, aceasta fiind funcţie de concentraţia H_2S existentă în aerul aspirat.

*

Încercările preliminare pentru găsirea unui impregnant cît mai corespunzător au fost efectuate cu următoarele reţete:

1. Acetat de plumb în soluţie alcoolică.
2. Acetat de plumb în soluţie 50% glicerină.
3. Acetat de plumb în soluţie de acid acetic.
4. Acetat de plumb 15% în acid acetic 2% şi clorură de bariu soluţie 2%.

5. Soluție 1% nitroprusiat de sodiu cu clorură de amoniu 5%.

6. Nitroprusiat de sodiu soluție 5%, alcalinizat cu amoniac soluție 10%.

7. Soluție acetat de plumb 2% în soluție de hidroxid de sodiu (2%, 10%).

8. Soluție acetat de cadmiu 25%.

9. Clorură de cadmiu 10% și acid sulfuric 1:10.

Soluțiile de mai sus, impregnate pe silicagel și încărcate în tuburi de sticlă, au dat următoarele rezultate la concentrația limită admisibilă :

Rețetele *5* și *6* nu sînt sensibile.

Rețetele *1* și *2* dau o colorație brună, care difuzează însă în masa de silicagel, fără a forma un inel precis.

Rețeta *7* nu se recomandă, deoarece în decursul timpului hidroxidul de sodiu atacă silicagelul.

Rețetele *8* și *9* dau un viraj slab galben, neclar,

Rețetele *3* și *4* dau virajul cel mai clar.

În prima etapă s-a lucrat cu rețeta *4* pe un tub detector de dimensiuni mai mici și cu un silicagel de o granulație mai mică. Rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare, în sensul că detectorul nu era suficient de sensibil.

Pentru a înlătura această deficiență a fost prelucrată rețeta *4*, obținîndu-se mai multe diluții ; au fost mărite dimensiunile tubului de sticlă și granulația silicagelului.

În a doua etapă s-au făcut încercări de impregnare cu următoarele soluții :

a) Soluție 7,5% acetat de plumb în acid acetic 1% + $BaCl_2$ 1%.

b) Soluție 4% acetat de plumb în acid acetic 0,5% + $BaCl_2$ 0,5%.

c) Soluție 2% acetat de plumb în acid acetic 0,25% + $BaCl_2$ 0,25%.

d) Soluție 1% acetat de plumb în acid acetic 0,1% + $BaCl_2$ 0,1%.

e) Soluție 0,1% acetat de plumb în acid acetic 0,01% + $BaCl_2$ 0,01%.

f) Soluție 0,5% acetat de plumb în acid acetic 0,05% + $BaCl_2$ 0,05%.

g) Soluție 1,5% acetat de plumb în acid acetic 0,15% + $BaCl_2$ 0,15%.

h) Soluție 0,8% acetat de plumb în acid acetic 0,08% + $BaCl_2$ 0,08%.

Din probele efectuate s-a constatat că soluția de impregnare *d*, cu soluție 1% acetat de plumb în acid acetic 0,1% și soluție de clorură de bariu 0,1%, conferă detectorului sensibilitatea cea mai mare.

Paralel cu probele efectuate la diferite diluții, s-au încercat și diferite granulații de silicagel ; granulația cea mai potrivită s-a dovedit a fi între 0,6—0,8 mm.

Notînd cu *I* tubul de detecție cel mai bun din prima etapă de cercetare, impregnat după rețeta nr. *4*, și cu *II* tubul de detecție cel mai bun din etapa a doua, impregnat după rețeta *d*, prezentăm mai jos comparativ date asupra dimensiunilor granulației de silicagel precum și asupra concentrațiilor încercate.

Tuburile de detecție	Dimensiunile tubului de sticlă		Granulația silicagelului, mm	Concentrațiile la care s-au încercat mg H_2S/l aer
	diametrul, mm	lungimea, mm		
I	5,8—6,4	10—10,5	0,4—0,6	0,01; 0,04; 0,1; 0,4
II	7,8 ± 0,3	12—12,5	0,6—0,8	0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1

Rezultate experimentale

Încercările pe tuburi s-au făcut cu ajutorul unei camere de gaze în care s-a creat concentrația necesară de H_2S. Din cameră s-a aspirat o cantitate de 2 l aer viciat pentru tuburile *I* și *II*, începînd de la concentrația 0,01—0,4 mg/l și respectiv 0,01—0,1 mg/l. Pentru tuburile *II*, începînd de la concentrația 0,1—1 mg/l, s-a aspirat numai 0,2 l aer viciat.

Lungimea coloanei de silicagel intrată în reacție a avut următoarele valori :

Tuburile încercate	Concentrația H_2S în camera de gaze, mg/l	Lungimea coloanei colorate în tub, mm	Cantitatea de gaz aspirat, l
I Soluția de impregnare nr. *4*	0,01	1 — 2	2
	0,04	4 — 5	
	0,1	10	
	0,4	a virat tot tubul	
II Soluția de impregnare *d*	0,01	7	2
	0,02	12	
	0,04	25	
	0,06	37	
	0,08	50	
	0,1	62	
II Soluția de impregnare *d*	0,1	7	0,2
	0,2	12	
	0,4	25	
	0,6	37	
	0,8	50	
	1,0	62	

Cifrele reprezentînd lungimea coloanei colorate în tub sînt media unor determinări foarte apropiate.

Tuburile *II* au o sensibilitate mult mărită față de tuburile *I* (fig. 1).

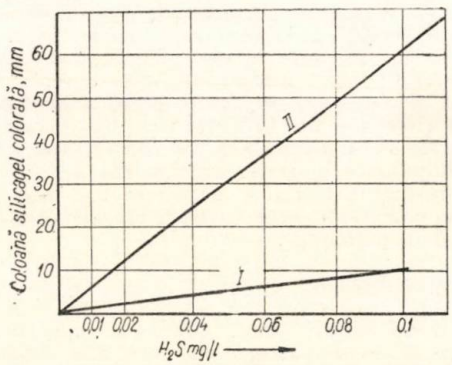


Fig. 1

Se observă că atunci cînd concentrația H_2S se mărește de 10 ori, prin micșorarea corespunzătoare a cantității de aer viciat absorbit se obțin aceleași valori ale lungimii coloanei colorate. Această concordanță ajută la realizarea a două scale de concentrație pe același tub.

1. Scala concentrațiilor mici, de la 0,01—0,1 mg/l (pentru 2 l).

2. Scala concentrațiilor mari, de la 0,1—1 mg/l (pentru 0,2 l).

Concentrația de 0,1 mg/l poate fi citită pe ambele scale de concentrații.

Pentru încadrarea concentrației hidrogenului sulfurat din atmosfera toxică într-o scală sau alta, se procedează în felul următor : se absoarbe mai întîi o cantitate de 0,2 l aer viciat și se observă lungimea coloanei colorate. Dacă colorația nu a intrat în scală sau nu este suficient de intensă se continuă aspirația pînă la 2 l aer viciat, după care se face citirea pe scala concentrațiilor mici (0,01—0,1 mg/l).

Specificitatea tubului detector de H_2S

Tubul este specific pentru hidrogenul sulfurat. Încercat la o serie de gaze sau substanţe volatile ca: bioxid de sulf, trioxid de sulf, sulfură de carbon, amoniac, acid clorhidric, hidrogen arseniat, acid cianhidric, oxid de carbon, alcool etilic, benzină, benzen — tubul detector nu a suferit nici o modificare, silicagelul impregnat rămînînd alb.

Trecînd 2 l aer din atmosfera neviciată prin tubul încărcat, încărcătura nu se colorează.

Tuburile de detecţie pentru hidrogenul sulfurat, pregătite în condiţii optime şi închise la ambele capete, se păstrează un timp mai îndelungat.

I.C.S.P.M. al C.C.S. are în momentul de faţă ca sarcină studierea şi realizarea pompei de detecţie, necesară determinării rapide a gazelor şi vaporilor nocivi cu ajutorul tuburilor de detecţie, iar într-un viitor apropiat, realizarea trusei de detecţie rapidă care va fi dată în folosinţă Inspecţiei Tehnice de Stat, marilor întreprinderi, uzinelor etc. pentru controlul atmosferei nocive din zonele de lucru.

SCURTE COMUNICĂRI

E. Ruckenstein: **Cu privire la procesul de amestecare într-un strat fix şi într-un strat fluidizat.**

Procesul de amestecare axială care are loc într-un fluid care curge printr-un strat fix poate fi reprezentat cu ajutorul unui model difuzional. Cu alte cuvinte, pentru transportul axial de căldură sau masă datorit amestecării se poate folosi o expresie de tipul aceleia propuse de Fick pentru procesul de difuziune moleculară. O astfel de reprezentare este posibilă pentru orice proces de amestecare care poate fi considerat ca alcătuit dintr-un proces elementar repetat de un număr mare de ori. În cazul unui strat fix, procesul care are loc la trecerea fluidului printr-un rînd de particule solide reprezintă un asemenea proces elementar. Pentru coeficientul axial de amestecare E (analogul coeficientului de difuziune) se poate folosi ecuaţia lui Einstein $E = (\Delta x)^2/(2\tau,)$ în care $(\Delta x)^2$ reprezintă valoarea medie a pătratului fluctuaţiei de deplasare, iar τ timpul în care fluidul străbate un strat de particule. La viteze suficient de mari este posibil ca $(\Delta x)^2 \approx D^2$. D reprezentînd diametrul particulelor solide. Deoarece $\tau = \frac{D}{v}$, unde v reprezintă viteza fluidului, rezultă că:

$$2E = Dv. \qquad (1)$$

Ecuaţia (1) a fost dedusă şi pe altă cale şi este în concordanţă cu experienţa [1].

Într-un strat fluidizat omogen, amestecarea axială se datorează atît curgerii fluidului prin ansamblul de particule solide considerat fix, cît şi mişcărilor pulsatorii ale particulelor solide. Pentru aprecierea influenţei primului efect, ne vom reprezenta stratul fluidizat ca obţinut dintr-un strat fix, prin îndepărtarea straturilor orizontale de particule. Cu alte cuvinte, distanţa dintre două particule succesive este egală pe orizontală cu D şi pe verticală cu $D_r = \frac{\pi D}{6(1-\varepsilon)}$, ε reprezentînd fracţia de goluri. Procesul elementar are loc de această dată pe înălţimea D_r. Pentru o primă evaluare, asimilăm stratul fluidizat cu o succesiune de celule cu amestecare, de înălţime D, în care lucrurile stau aproximativ ca în cazul stratului fix şi fără amestecare, de înălţime D_r—D. Deci, în timpul în care fluidul străbate înălţimea D_r, elementele de fluid suferă fluctuaţii de deplasare egale, la viteze suficient de mari, cu $\pm D$. Ecuaţia lui Einstein conduce, în acest caz, la expresia:

$$2E = Dv\,\frac{D}{D_r} = \frac{6}{\pi}(1-\varepsilon)Dv \qquad (2)$$

În deducerea ecuaţiei (2) nu am ţinut seamă de efectul mişcării de circulaţie a particulelor solide (care are loc cu viteze, în general, mici în comparaţie cu viteza fluidului) şi de efectul turbulenţei care ia nastere în fluid fără a fi provocată de ansamblul de particule solide, efect cu atît mai important cu cît ε este mai apropiat de unitate.

Să evaluăm şi efectul mişcărilor pulsatorii ale particulelor solide. După cum am subliniat în altă parte [2], starea de amestecare fluid-particule individuale, deci starea de agitaţie, poate fi caracterizată într-un strat fluidizat prin abaterea pătratică medie Δe a fracţiei de goluri (medierea efectuată asupra întregului strat si în timp). Folosind un limbaj figurat, am putea spune că această abatere pătratică medie a fracţiei de goluri reprezintă pentru stratul fluidizat o mărime înrudită cu temperatura din teoria cinetică a gazelor. Fluctuaţiile locale ale fracţiei de goluri ε provoacă fluctuaţii ale lui D_r şi ale vitezei v ($v = \frac{u}{\varepsilon}$, unde u reprezintă viteza în tubul gol *). Fluctuaţiile lui D_r constituie analogul lungimii de amestec din teoria clasică a turbulenţei. Ele reprezintă întrepătrunderile „atmosferelor" de fluid din jurul celor două particule succesive. Pentru o primă evaluare se pot considera ca valori medii pentru fluctuaţiile lui D_r şi v mărimile (vezi şi [2])

$$l = \frac{\partial D_r}{\partial z}(\Delta e)^{1/2} \text{ şi } v' = -\frac{\partial v}{\partial z}(\Delta e)^{1/2} \qquad (3)$$

Amestecarea axială în fluid provocată de pulsaţiile particulelor solide este proporţională cu produsul lv'. Prin urmare, în cazul unui strat fluidizat omogen:

$$2E = \frac{6}{\pi}(1-\varepsilon_m)D\,\frac{u}{\varepsilon_m} + k\,\frac{\pi}{6}\,\frac{Du}{(1-\varepsilon_m)^2\varepsilon^2_m}\,\Delta e, \qquad (4)$$

unde ε_m reprezintă valoarea medie a lui ε şi k este o constantă de ordinul de mărime al unităţii.

În ceea ce priveşte fluidizarea neomogenă, ne vom opri aici doar asupra structurii pe care am numit-o cu bule cvasi-stabile [2, 3]. În acest caz, particulele solide rămîn dispuse ca pentru condiţii de început de fluidizare, iar debitul de gaz care depăşeşte pe acela necesar condiţiilor minime de fluidizare străbate stratul sub formă de bule. Există deci în acest caz o microamestecare axială care se poate evalua ca mai sus şi o macroamestecare datorită barbotării bu-

* Folosim pentru v această ecuaţie, deşi ea are o valabilitate limitată, pentru a ilustra mai bine calculul nostru.

lelor de gaz. Dacă considerăm bulele uniform repartizate în stratul fluidizat, după un aranjament geometric asemănător aceluia luat în considerație mai sus, putem scrie :

$$2E = \frac{6}{\pi}(1-\varepsilon_{min})D_{omin} + \frac{6}{\pi}\varphi D_{bule}v_{bule}, \quad (5)$$

unde φ reprezintă fracțiunea din volumul stratului fluidizat ocupată de bule (care în cazul nostru se calculează ușor $(1-\varphi)(1-\varepsilon_{min}) = (1-\varepsilon_m)$, D_{bule} — diametrul „bulelor" și v_{bule} — viteza lor.

Căi oarecum asemănătoare ne-au permis să obținem expresii pentru E și în alte cazuri cu o altă distribuție geometrică și cu alte structuri pe care însă nu le mai prezentăm ; am obținut, de asemenea, ecuații privind amestecarea radială cît și unele rezultate privind amestecarea solidului.

Nu este deocamdată posibilă compararea ecuațiilor stabilite cu rezultate experimentale, pentru că, fie că asemenea rezultate lipsesc pentru fluidizarea omogenă, fie că în expresiile noastre apar mărimi cum sînt de pildă Δe și D_{bule}, pe care nu le putem încă evalua. Pentru fluidizarea neomogenă rezultatele experimentale sînt sintetizate în [4].

BIBLIOGRAFIE

1. Mc. Henry K. W., Wilhelm R. H., A. I. Ch. E. Journal *3*, 83, 1957.
2. Ruckenstein E., Studii și cercetări de energetică, sub tipar.
3. Ruckenstein E., Teoreanu I., Buletinul Inst. Politehnic, București nr. 4, 1959.
4. Reman I., Chemistry and industry, ianuarie, 1955.

I. Drăgușin: **Metodă rapidă de coagulare și sedimentare a suspensiilor argiloase din apă cu „Fobosol"**

În urma încercărilor efectuate în laborator prin tratarea suspensiilor apoase coloidale de montmorilonit, bentonite, argile sau marne cu mici cantități de complecși ai cromului cu acizi grași (Fobosol), se obține un efect aproape instantaneu de coagulare și depunere rapidă a particulelor solide. Efectul se datorează adsorbției ireversibile a macromoleculelor rezultate prin hidroliza complexului, fapt care duce la o mare afinitate între particule, respectiv la coagularea lor în flacoane mari, urmată de o sedimentare rapidă.

Încercările au fost efectuate în cilindri de sticlă, pe soluții apoase conținînd cantități între 10 și 2 000 mg montmorilonit, bentonită sau argile puternic hidratabile precum și pe soluții din stratele petrolifere conținînd pînă la 5% marne. Coagularea și depunerea suspensiilor s-a produs în toate cazurile prin adăugarea unei cantități de 50 g Fobosol pe bază de acid stearic la un metru cub de apă conținînd suspensii coloidale. Coagularea se produce instantaneu sau, la soluții conținînd sub 100 mg suspensii la litru, în maximum un minut. Depunerea aproape totală a particulelor se face în aproximativ 15 min — soluția rămînînd slab opalescentă — iar limpezirea perfectă a apei în maximum o oră.

Rezultate bune se obțin și asupra suspensiilor de carbonat de calciu, sulfat de bariu, caolin etc.

Se preconizează utilizarea acestor substanțe în cazul forajului cu apă, la tratarea apei de foraj încărcată cu material în suspensie, spre a se putea menține un circuit continuu cu apă curată. Se poate obține astfel o creștere importantă a vitezei de foraj și a duratei de lucru a sapelor, precum și o reducere a consumului de apă.

Metoda ar putea fi utilizată și la limpezirea apelor de rîu în perioadele de ploaie, scurtînd considerabil timpul de decantare și mărind capacitatea de filtrare a filtrelor. În acest caz, acest procedeu va fi mult mai economic și mai rapid decît cele utilizate în prezent, care necesită mari cantități de var și sulfat de aluminiu, precum și condiții de menținere a unui pH optim.

V. Pelloni și M. Sterescu: **Identificarea și dozarea 1-fenil-1 *o*-clor-fenil-3-dimetilamino-propanolului (Detigon), prin cromatografie pe hîrtie**

1-Fenil-1-*o*-clor-fenil-3-dimetilamino-propanolul (F.C.D.P.), cunoscut și sub numele comercial de Detigon, este un medicament antitusiv modern, mult folosit.

Prepararea acestui medicament fiind studiată și în cadrul I.C.C.F., a fost necesar să se stabilească o metodă cromatografică pe hîrtie care să permită verificarea purității substanței și controlul metilării cantitative a aminei, ultima fază la sinteza F.C.D.P. (fig. 1).

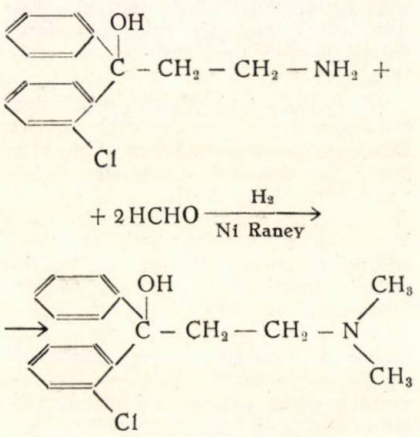


Fig. 1. Schema metilării aminei la derivat dimetilamino (F. C. D. P.).

Pentru identificarea și dozarea F.C.D.P., respectiv pentru controlul metilării cantitative a aminei, s-a procedat în felul următor : pe hîrtie Whatman nr. 1 se pipetează cîte 100 γ din probele de analizat și din etaloanele respective, ca soluții cloroformice. Hîrtia se îmbibă cu o soluție alcoolică de formamidă, acidulată cu acid acetic. După 15 min se introduce pentru acomodare într-un vas de cromatografie, în atmosferă de benzen. După 16 ore se developează descendent cu benzen, timp de 4 ore.

Hîrtia se usucă în etuvă la 100°C, timp de 30 min și se pulverizează cu o soluție butanolică 0,2% de ninhidrină. Se lasă 10 min în etuvă, la 100°C. F.C.D.P. apare colorat în albastru și are valoare $R_f = 0,3$; amina rămîne pe linia de start și este colorată în roșu-violet.

Pentru dozare, se decupează petele corespunzătoare probelor, respectiv etaloanelor și se extrag la eprubetă în cîte 6 ml soluție metanolică de clorură de cadmiu 0,1%. Probele se citesc față de etaloanele respective.

Metoda stabilită a fost de un mare folos la sinteza F.C.D.P., permițînd verificarea continuă a condițiilor de metilare în vederea măririi randamentelor și a îmbunătățirii calității.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice.

I. Drăgușin: **Procedeu de reducere a permeabilității rocilor față de apă prin hidrofobizare cu complecși stearato-cromici (Fobosol)**

Literatura de specialitate din ultimii ani descrie o serie de combinații complexe ale cromului cu clor și acizi grași, solubile în apă, care au proprietatea neobișnuită de a fi adsorbite de suprafețele polare electronegative, hidrofobizîndu-le permanent, datorită formării unui film monomolecular hidrofug de hidrocarburi orientate ce nu mai permit ca apa să adere. Aceste combinații complexe, întrebuințate la hidrofobizarea fibrelor naturale sau sintetice, a pielii, hîrtiei și sticlei se prepară actualmente și la noi în țară după o metodă simplă și economică după A. Süszer, produsele purtînd denumirea comercială de „Fobosol".

Date fiind proprietățile acestor combinații complexe, s-a emis ipoteza că ar fi posibil să se hidrofobizeze rocile cu permeabilitate mare în scopul opririi totale sau parțiale a infiltrării apelor. În urma încercărilor de laborator pe carote naturale din zăcămintele petrolifere s-au obținut rezultate bune, în special pe carote constituite din nisipuri calcaroase care adsorb energic substanța activă din soluție.

Încercările au fost efectuate pe carote cu un diametru mediu de 3 cm, lungimea variind între 2,5

şi 7 cm ; s-a determinat în prealabil permeabilitatea faţă de apă dulce sau sărată, sub o presiune diferenţială cuprinsă între 2 şi 5 at. Prin injectarea în continuare a unei soluţii apoase de 0,2—1% com-

Preţul acestor substanţe fiind relativ scăzut şi cantitatea întrebuinţată destul de mică, acest procedeu poate fi aplicat în cazul forajului cu apă pentru prevenirea pierderii de fluid în formaţiile

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA REDUCEREA PERMEABILITĂŢII CAROTELOR FAŢĂ DE APA CU COMPLECŞI STEARATO-CROMICI DE TIP FOBOSOL

Nr. probei	Permeabilitate (m. Darcy)		Reducerea permeabilităţii faţă de apă, %
	Faţă de aer	Faţă de apă	
1	1 224	833	99,90
2	1 300	606	99,90
3	1 246	649	99,31
4	950	506	99,75
5	216	65	99,11

plecşi stearato-cromici de tip „Fobosol" (substanţă activă) se produce în cîteva minute blocarea carotei, marcată prin reducerea permeabilităţii cu peste 99% din valoarea iniţială, după cum reiese din tabela 1.

Soluţia de fobosol introdusă, de culoare verde, iese incoloră datorită adsorbţiei totale a substanţei active.

Durata efectului poate fi considerată nelimitată, deoarece injectînd apă sub presiune timp de 16 ore, permeabilitatea s-a menţinut tot timpul la aceeaşi valoare redusă.

Efecte asemănătoare se obţin şi cu complecşi ai cromului cu acizi naftenici.

permeabile şi prevenirea hidratării şi umflării stratelor marnoase.

M. Sterescu şi V. Pelloni:

Studiul cromatografic pe hîrtie al unor produşi secundari la sinteza imidei acidului ftaloil-glutamic (Contergan)

În cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice s-a studiat sinteza imidei acidului ftaloil-glutamic, produs cunoscut şi sub denumirea comercială de Contergan şi folosit în terapeutică ca sedativ.

Sinteza decurge conform reacţiilor :

La faza de condensare a acidului glutamic cu anhidrida ftalică se pot găsi, alături de anhidrida acidului *N*-ftaloil-glutamic, acizii pirolidon-carboxilic şi ftaloil-glutamic ca produşi secundari, acidul glutamic şi anhidrida acidului ftalic ca produşi nereacţionaţi.

Prin cromatografie pe hîrtie s-au putut identifica acizii glutamic, pirolidon-carboxilic, ftaloil-glutamic şi anhidrida ftalică. Metoda pusă la punct a permis stabilirea condiţiilor exacte de lucru la sinteza imidei acidului *N*-ftaloil-glutamic.

Pentru separarea celor trei acizi din amestecuri, s-a folosit ca dizolvant sistemul butanol-acid acetic-apă (4 : 1 : 5), pe hîrtie Whatman nr. 1, metoda descendentă. Acidul glutamic s-a identificat cu ninhidrină, acidul ftaloil-glutamic şi anhidrida ftalică s-au identificat în lumină ultravioletă, iar acidul pirolidon-carboxilic s-a identificat după înlocuirea hidrogenului activ de la azot cu clor, prin pulverizare cu soluţii de iodură de potasiu amidonată ; iodul pus în libertate prin acţiunea oxidantă a clorului colorează soluţia de amidon în albastru. Valorile R_f sînt următoarele :

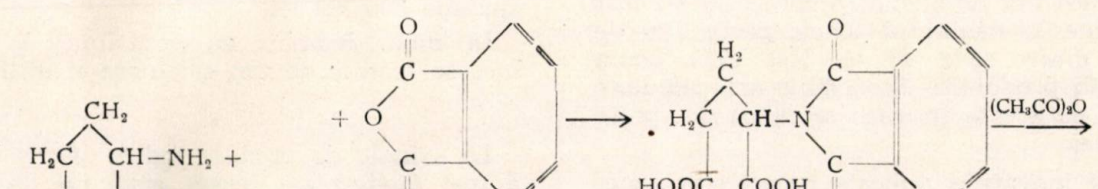
Acidul glutamic 0,16

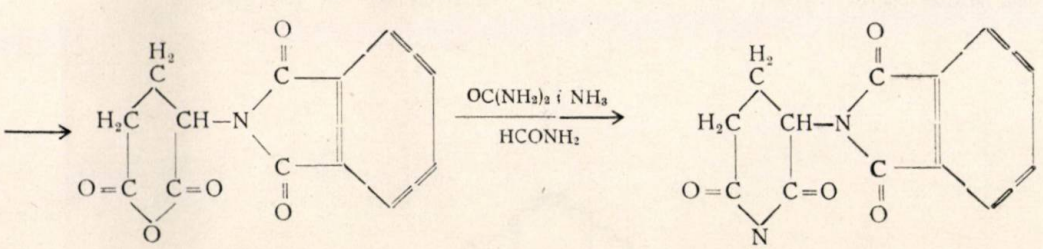
Anhidrida ftalică 0,28

Acidul pirolidon carboxilic 0,52.

Acidul *N*-ftaloil glutamic 0,90.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice





În cursul acestui an, colectivul de muncă al uzinelor „1 Mai" a obținut rezultate frumoase în toate domeniile de activitate. La valoarea producției globale, în primele nouă luni ale anului, planul a fost realizat în proporție de 102,5%. Față de planul inițial s-au dat peste plan produse în valoare de peste 8 milioane lei.

În cadrul uzinei, toate echipele de la agregate se află în întrecere pentru obținerea titlului de cea mai bună echipă de topitori-rafinori. Numărul echipelor aflate în întrecere este de peste 52, iar în fruntea lor se află echipa condusă de prim topitorul Simion Fănățeanu.

Un factor principal care asigură realizarea de zi cu zi a sarcinilor de plan îl constituie consfătuirile de producție, în cadrul cărora se propun măsuri eficace tehnico-organizatorice.

Semnificativ este faptul că numărul fruntașilor în muncă se află în continuă creștere, atingînd astăzi cifra de 400.

Un rol însemnat în descoperirea și valorificarea rezervelor interne l-a avut activitatea subcomisiilor economice formate în fiecare secție de producție.

În acțiunea de descoperire a rezervelor interne, colectivul uzinelor „1 Mai" a reușit să obțină economii peste plan la prețul de cost de peste 5 100 000 lei. La obținerea acestor economii a contribuit și mișcarea de inovații, care se dezvoltă neîncetat. Anul acesta au fost înregistrate la cabinetul tehnic peste 120 de inovații, dintre care 46 au fost pînă acum aplicate în producție. Economiile antecalculate generate de aceste inovații se ridică la peste 900 000 lei.

Printre inovațiile aplicate recent sînt: mecanizarea curățării grătarelor la masa de aglomerat, arzătoarele cu aer aspirat în loc de arzătoare cu aer insuflat și altele.

Una dintre preocupările principale ale muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor întreprinderii „Gh. Doja" din Timișoara este crearea de noi sortimente industriale. Respectînd planul tematic al cabinetului tehnic, un colectiv de specialiști a realizat și introdus în fabricație noi sortimente de emailuri negre și pastel cu uscare la raze infraroșii și cuptor.

Noile emailuri sînt deosebit de solicitate pentru îmbunătățirea calității și aspectului mașinilor-unelte, mașinilor agricole, bicicletelor, frigiderelor, mașinilor de cusut etc.

Peliculele de email prezintă calități remarcabile în ceea ce privește aderența, duritatea, rezistența la loviri și elasticitatea. Ele au un luciu plăcut și prezintă o profunzime sticloasă.

Emailurile albe, gălbui, vernil, cenușii, bleu și negre au înlocuit emailurile cu uscare la cuptor, fabricate pe bază de rășini aduse din import. La o serie de întreprinderi, fabricarea lor a permis înlocuirea produselor pe bază de nitroceluloză, cu produse de calitate superioară pe bază de materii prime indigene.

*

Colectivul Uzinei de sodă nr. 2 a depășit sarcinile de plan la sodă calcinată cu 2 360 t.

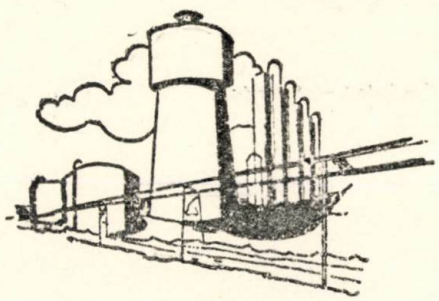
Reduceri importante au fost obținute la consumurile de materii prime prin organizarea procesului de muncă, evitînd pierderile și folosind în mod judicios utilajele.

Colectivul uzinei și-a depășit angajamentul anual de a da economii la prețul de cost cu aproape 300 000 lei.

În mod deosebit au contribuit la aceste succese secțiile de var, calcinare și utilități.

*

La uzinele de produse sodice „Ocna Mureș" a fost modernizat recent sistemul de purificare a gazelor de bioxid de carbon și s-au realizat economii de circa 4 milioane lei la cheltuielile de întreținere.



EXPOZIȚIE DE INVENȚII ȘI INOVAȚII LA BUCUREȘTI

În cinstea celui de-al IV-lea Congres al Sindicatelor din țara noastră, Consiliul Local al Sindicatelor din Orașul București, împreună cu Filiala Regională ASIT-București, a organizat o expoziție de invenții și inovații a întreprinderilor din orașul București.

La deschiderea expoziției, în sala Consiliului Local al Sindicatelor din orașul București, au fost invitați peste 350 directori de întreprinderi, ingineri șefi, inovatori, fruntași în producție, președinți de sindicate și activiști sindicali, în fața cărora a vorbit tov. Gh. Ionescu, președintele Consiliului Local al Sindicatelor, declarînd expoziția deschisă.

Expoziția de invenții și inovații face parte din măsurile întreprinse de către Consiliul Local al Sindicatelor, sub conducerea Comitetului Orășenesc de Partid, pentru dezvoltarea mișcării inovatorilor în scopul ridicării nivelului tehnic al producției, pentru realizarea sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R.

Expoziția înfățișează activitatea creatoare a muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor din întreprinderile capitalei, măestria și capacitatea lor pusă în slujba progresului tehnic, a dezvoltării științei și tehnicii românești, hotărîrea lor de a îndeplini sarcinile de mare răspundere trasate de partid.

În sala expoziției au fost expuse prototipuri de invenții si inovații din numeroase întreprinderi și instituții ale Capitalei, dintre care amintim: Uzinele „23 August", Complexul C.F.R. „Grivița Roșie", uzinele „Mao Tze-dun", F. C. „Gh. Gheorghiu-Dej". Întreprinderea nr. 4 de construcții si montaje, Întreprinderea chimico-farmaceutică „Fiola", Institutul de Fizică Atomică al Academiei R.P.R. și multe altele. Au fost expuse peste 320 exponate originale și machete și aproape 300 schițe, grafice și fotografii.

Valoarea economiilor anuale care se realizează numai prin aplicarea invențiilor și inovațiilor expuse depășește suma de 200 000 000 lei. De asemenea, au fost expuse un număr de 95 inovații din diferite ramuri de producție, care contribuie la îmbunătățirea calității produselor, 50 de inovații în domeniul reducerii efortului fizic și care contribue totodată la creșterea productivității muncii, peste 20 de invenții si inovații cu ajutorul cărora se înlocuiesc materiale și instalații care înainte se importau ș.a.

Exponatele au trezit un viu interes printre vizitatorii expoziției de invenții și inovații.

Din ramura industriei chimice și farmaceutice, întreprinderea „C. Istrate" a prezentat la Expoziția de invenții și inovații: *Crizofenina* — un colorant universal nou al fibrelor textile, a cărui întrebuințare aduce economii de 1 605 000 lei anual; *asimilarea ca produs nou a indulinei*, un nou produs pentru industria de lacuri, vopsele și cerneluri, care aduce o economie de 424 883 lei anual.

Talazol, un nou produs, prezentat de Întreprinderea chimico-farmaceutică nr. 4, folosit în chimioterapia infecțiilor intestinale, care realizează economii post calculate de 737 913 lei.

Polifosfat anticoagulant tip R.L., prezentat de Întreprinderea „Reactivul", este un produs nou care se folosește la fabricarea industrială a sîngelui pentru furaje, a albuminei lichide alimentare și tehnice etc., realizînd economii anuale de 409 044 lei.

Rutin, un produs prezentat de Întreprinderea „Galenica", folosit în tulburările permeabilității capilare, prevenirea accidentelor vasculare, în boli hipertensive etc., realizează economii anuale de 478 643 lei.

Gerovital-H.3, prezentat ca produs nou de I.I.S. „Fiola", este folosit cu succes pentru tratarea fenomenelor de îmbătrînire.

Întreprinderea chimico-farmaceutică nr. 2 a prezentat *Heparina-injecții*, produs nou farmaceutic folosit în profilaxia trombozelor nervoase și arteriale, infarct miocardic, tromboembolie acută etc., înlocuind importul realizează economii de 1 112 000 lei anual; *Lipotrop-drajeuri*, folosit ca produs nou în hepatite acute și cronice, ciroze, arteriscleroză, alcoolism, diabet etc., înlocuind importul, aduce economii post calculate de 482 000 lei anual; ș.a.

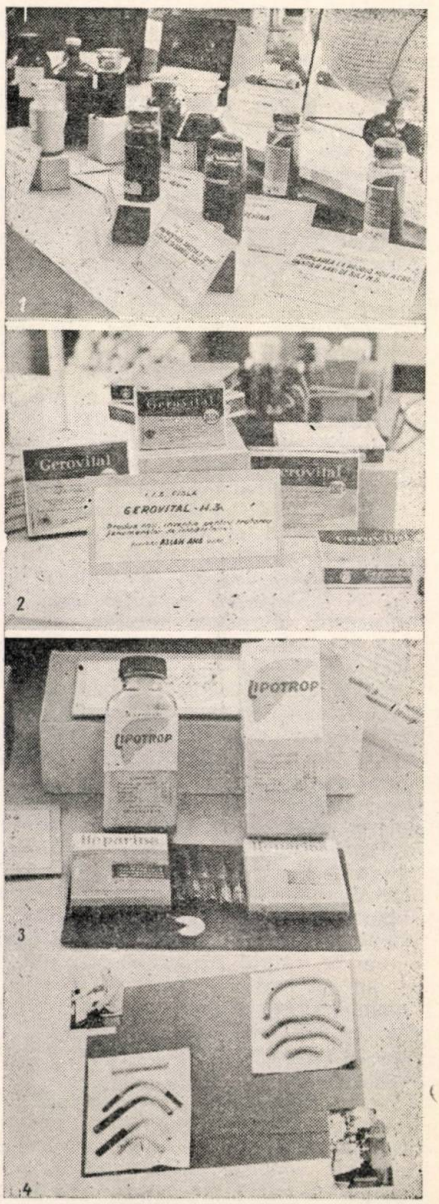
Dintre exponatele Uzinelor chimice „9 Mai" menționăm *conditionarea produsului T.M.T.D. cu moliftan deshidratat în cuptor cu vatră*, procedeu care se aplică la obținerea lesiei bisulfitice deshidratate cu utilajul existent în uzină, obținîndu-se economii post calculate de 666 457 lei anual; și *Creotox — concentrat insecticid emulsionabil*, insecticid folosit împotriva mușteluor, aduce economii anuale post calculate de 881 639 lei.

Metoda de fabricare a fitingurilor cu aer comprimat, prezentată de Fabrica de mase plastice, a înlocuit vechea tehnologie de fabricație, care era foarte greoaie, cu randament scăzut și manuală, cu o tehnologie semiautomată, care ridică producția cu 250—300%, reduce consumul de materiale, realizînd economii de circa 1 000 000 lei anual.

Uzina ICECHIM se remarcă printre altele cu *recuperarea sulfocloruri ca sulfonamidă albă*, realizînd economii post calculate de 766 012 lei anual.

Am amintit mai sus doar cîteva invenții și inovații din zecile de mii realizate de harnicii inovatori bucureșteni.

Expoziția de invenții și inovații constituie un mijloc important pentru popularizarea prin consfătuiri și schimburi de experiență pe ramuri de producție cu inovatorii, a inovațiilor valoroase, în vederea generalizării lor în toate întreprinderile unde aplicarea acestora este posibilă, iar pe de altă parte aduce o contribuție însemnată pentru dezvoltarea și mai largă a muncii de inovații.



1. Aspect al exponatelor prezentate de industria chimică.
2. Gerovital H_3.
3. Heparina — injecții și Lipotrop — drajeuri.
4. Metodă de fabricare a fitingurilor cu aer comprimat.

MAŞINI PRODUSE ÎN R.P.U. PENTRU PRELUCRAREA MATERIALELOR PLASTICE

În Republica Populară Ungară industria se dezvoltă în ritmul ascendent specific ţărilor care construiesc socialismul. Produsele industriei ungare — şi în special maşinile-unelte — se situează în rîndul celor mai moderne din lume.

Expoziţia de maşini-unelte a întreprinderii de stat „Technoimpex" din Budapesta — deschisă recent în Bucureşti — confirmă înaltul nivel tehnic al industriei socialiste din R. P. Ungară.

Un interes deosebit prezintă maşinile pentru prelucrarea materialelor plastice. De construcţie simplă şi robustă, cele trei tipuri de maşini automate de format, prin vacuum, materiale plastice (VP Super, UP 1-940 şi VP Baby) se numără printre cele mai moderne şi mai mari maşini de acest fel. Cu ajutorul lor se pot forma, în condiţii optime, foi de diferite dimensiuni din materiale termoplastice ca: CPV, polistiren, poliamide, acetat de celuloză etc. Maşinile sînt acţionate electronic, automat cu program sau manual. La maşina VP Super rama de prindere a foliilor poate fi uşor schimbată, ceea ce face posibilă formarea foliilor de circa 50 dimensiuni, între 1800×900 şi 200×200 mm. Încălzirea foii de material termoplastic se face cu ajutorul razelor infraroşii aşezate pe întreaga suprafaţă de formare. Temperatura de încălzire poate fi reglată şi menţinută constantă, iar timpul de încălzire este reglat cu ajutorul unui temporizator electronic. Vacuumarea este asigurată de o pompă centrifugală de mare productivitate, reglabilă electronic, cu un debit de 30 m^3/h. Pompa este dotată cu un motor de 1,3 kW. Maşinile de format prin vacuum expuse sînt închise printr-un sistem pneumatic simplu; matriţele sînt folosite negative, pozitive sau combinate, iar adîncimea formării poate fi reglată automat.

Datorită faptului că matriţele folosite se confecţionează rapid şi din materiale ieftine ca: lemn, ghips, etc., reprezentînd 5—7% din costul matriţelor pentru alte prelucrări (extrudere, injecţie) preţul de cost al obiectelor formate este sensibil micşorat. Construcţia simplă a acestor maşini nu cere cunoştinţe tehnice deosebite; orice operator poate învăţa manevrarea lor într-o zi sau două.

Tot în cadrul acestei expoziţii au fost prezentate cîteva tipuri de maşini universale pentru sudarea materialelor termoplastice (HER—BOR 100/II şi 100/III etc.). Aceste maşini lucrează pe principiul infra-impuls făcînd posibilă sudarea materialelor termoplastice moi şi dure. Puterea maşinii pentru sudarea plăcilor cu un electrod este: pentru polietilenă plăci moi — 2×25 mm (CPV) — 2×0,15 mm, iar cu 2 electrozi plăci moi — 2×0,8 mm şi CPV plăci dure — 2×0,4 mm. Maşinile de sudat HER—BOR lucrează cu 220 V şi 50 Hz curent alternativ. Consumul maxim de curent al electrozilor de sudură: 150 W în timpul funcţionării active. Maşina lucrează cu un sistem de electrozi de 300 mm lungime; timpul de sudură poate fi reglat electronic, la 0,5—10 secunde. Sudurile sînt de bună calitate şi etanşe. În ceea ce priveşte protecţia muncii, maşina este foarte bine izolată.

Foarte interesantă este maşina de granulat materiale termoplastice P.Sz. 20 utilizată pentru mărunţirea deşeurilor rezultate din fabricaţie şi valorificarea lor. Maşina funcţionează ca o moară cu cuţite; faptul că asigură tăierea la rece evită înmuierea materialelor în timpul tăierii. Cuţitele fixe şi mobile sînt confecţionate din oţeluri de calitate superioară, ceea ce permite îndelungata lor folosire. Maşina este dotată cu un motor de 3 CP şi are capacitatea de mărunţire de 20—30 kg/h. Construcţia simplă şi stabilitatea dinamică fac din această maşină un auxiliar foarte util în prelucrarea materialelor termoplastice.

Maşinile prezentate la expoziţia întreprinderii „Tehnoimpex" se bucură de o înaltă apreciere din partea inginerilor, tehnicienilor şi a oamenilor muncii din ţara noastră.

„COMBATEREA DĂUNĂTORILOR" — EXPOZIŢIE DE SPECIALITATE A REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE

Între 8 şi 18 septembrie 1960, în localul expoziţiei permanente a Ambasadei Republicii Democrate Germane a fost prezentată expoziţia de specialitate „Combaterea dăunătorilor". În cadrul expoziţiei s-au expus cîteva din produsele chimice de combatere a dăunătorilor în agricultură, silvicultură şi depozite, precum şi o serie de maşini moderne de aplicare a produselor chimice respective, realizate în Republica Democrată Germană.

Printre preparatele chimice prezentate se remarcă insecticidele pe bază de terpene clorurate, avînd toxicitate scăzută pentru albine, utile pentru combaterea insectelor în culturile înflorite. Sub formă de pulbere umectabilă (Melipax Spritzmittel), produsul poate fi folosit şi ca raticid agricol.

Deosebit de interesante sînt amestecurile complexe de DDT şi benzensulfonaţi halogenaţi (Bercema-Spritzpulber DA 235) pentru combaterea simultană a insectelor rozătoare şi a cleştarilor în pomicultură, precum şi amestecurile pe bază de lindan, DDT şi tioeteri halogenaţi sub formă de concentrate emulsionabile (Tertiol), pulberi umectabile (Tertexol — Spritzmittel) şi aerosoli (Tertexol — Nebelmittel), care posedă pe lîngă o remanenţă bună şi acţiune de şoc.

De asemenea s-au prezentat preparate pe bază de compuşi organo-fosforici (Wofatox) cu o gamă largă de utilizare pentru combaterea insectelor rozătoare şi sugătoare în agricultură, horticultură, pomicultură, viticultură şi silvicultură.

Folosirea maşinilor şi aparatelor moderne pentru protecţia plantelor creează condiţiile necesare pentru obţinerea unei producţii agricole de calitate superioară. Expoziţia de specialitate a R. D. Germane a prezentat cîteva din noile tipuri de astfel de aparate, utilizabile în diferite domenii ale protecţiei plantelor. Standardizarea ansamblelor şi subansamblelor cu piese interschimbabile este aplicată de constructorii de maşini agricole şi tractoare din R.D.G. Astfel, pulverizatorul de format mare S 050/1, motostropitoarea pentru pomi S 301/1, generatorul de aerosoli Helma MKN 58, aparatul complex Eurowa constituie numai cîteva din exponatele prezentate, care satisfac cele mai mari exigenţe.

Expoziţia de specialitate „Combaterea dăunătorilor" este o imagine grăitoare a preocupărilor şi realizărilor muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor din industria chimică şi industria constructoare de maşini agricole a Republicii Democrate Germane.

EVAPORATORUL PELICULAR ÎN TEHNOLOGIA MODERNĂ

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice, farmaceutice şi alimentare din ultimii 10—15 ani şi apariţia unei serii de preparate, extracte, sucuri de fructe şi produse chimice termosensibile au determinat necesitatea elaborării unor aparate de evaporare de mare eficacitate, care să permită obţinerea unei concentrări finale a produselor, într-un timp cît mai scurt şi cu parametrii tehnico-economici cei mai favorabili.

Evaporatorul pelicular Luwa tip L şi B (Luwa A. G. Zürich) a corespuns în cea mai mare măsură acestor cerinţe, asigurînd un transfer caloric ridicat şi deci randamente mari de evaporare pe unitatea de suprafaţă.

Dacă la început a fost necesară construcţia unor agregate de evaporare, specifice diferitelor produse dificile — ceea ce comportă un consum exagerat de

timp şi fonduri — standardizarea acestor agregate a făcut posibilă extinderea aplicaţiilor evaporatorului pelicular. Standardizarea a permis pe de o parte industriei chimice să-şi procure într-un termen scurt şi la preţuri accesibile acest aparat de înaltă specializare, iar pe de altă parte, înlocuirea unor fabricaţii învechite cu altele mai moderne, prin simpla adaptare a evaporatorului pelicular la noul proces de fabricaţie.

În vederea realizării acestor aparate moderne cu caracter multiplu, standardizarea trebuie să cuprindă următoarele elemente: construcţia pentru intervale mari de temperatură; materiale de construcţie; construcţia paletei agitatorului; etanşarea axului agitatorului; lagărul inferior al agitatorului; grosimea pereţilor.

Trebuie remarcat că în cazul soluţiilor cu puncte de fierbere ridicate, construirea unor aparate pentru abur de încălzire de înaltă presiune nu este economică. În aceste cazuri se recomandă cuplarea în serie a mai multor evaporatoare mici, care lucrează fiecare în parte cu un coeficient de transfer caloric mai favorabil.

Domeniile de utilizare a evaporatorului pelicular, care funcţionează cu un schimbător de căldură eficace, lucrînd continuu şi la aproape orice viscozităţi, nu se limitează numai la concentrarea şi distilarea propriu-zisă, ci se pot extinde şi asupra proceselor de răcire, încălzire, degazare, dezodorizare, stoarcere, uscare etc.

Numeroase laboratoare de procedee şi instalaţii din industria chimică au introdus evaporatorul pelicular în format de laborator sau pilot pentru studiul anumitor procedee tehnologice şi a utilajului respectiv.

Domeniile de aplicare a evaporatorului pelicular se pot împărţi în trei grupe principale:

1. **Industria alimentară** — pentru fabricarea concentratelor de sucuri de fructe (mere, portocale, zmeură), precum şi a pastelor de legume dietetice, a extractelor de malţ şi a produselor lactate.

2. **Industria farmaceutică** — pentru obţinerea extractelor din materii animale şi vegetale, în care trebuie protejat conţinutul de substanţă activă preţioasă (vitamine, hormoni, enzime, antibiotice).

3. **Industria chimică** — pentru concentrarea produselor organice şi anorganice precum şi pentru distilare, încălzire, răcire, degazare, uscare etc.

În ultimii ani s-au conturat cîteva domenii speciale în tehnologia chimică în care evaporatorul pelicular se utilizează frecvent cu rezultate deosebit de promiţătoare şi anume la deshidratarea şi distilarea monomerilor (caprolactamă), la concentrarea latexului de cauciuc natural, la concentrarea finală a ureei, precum şi într-o serie de alte procese de fabricaţie în care se lucrează cu produse cu puncte de fierbere ridicate, care se descompun, se polimerizează sau suferă alte transformări nedorite sub influenţa prelungită a temperaturilor ridicate. În toate aceste cazuri, durata de retenţie redusă a evaporatorului pelicular asigură o creştere a calităţii şi a randamentului produselor respective.

În procesele care comportă evaporarea unor cantităţi mari de apă sau alţi solvenţi şi unde factorul economic joacă un rol însemnat, se recomandă ca pentru preconcentrare să se introducă o baterie de evaporatoare tubulare obişnuite, care sînt mai ieftine şi au un consum de abur mai redus, iar faza de evaporare finală să se realizeze, în evaporatorul pelicular.

Aplicarea evaporatorului pelicular va permite inginerilor, proiectanţilor şi tehnicienilor, preocupaţi de modernizarea unor procedee de fabricaţie, perfecţionarea instalaţiilor existente sub aspect calitativ şi economic, introducerea unor procedee noi, nerealizabile în alte agregate, precum şi posibilitatea automatizării instalaţiilor prin trecerea de la procesele discontinue la un proces continuu.

OBŢINEREA CONCOMITENTĂ A BIOXIDULUI DE GERMANIU ŞI A PIROCATECHINEI DIN GUDRON DE GENERATOARE ŞI DIN APE REZIDUALE

Institutul de cercetări pentru industria chimică grea din R.P.U. a pus la punct un procedeu pentru obţinerea bioxidului de germaniu, material important pentru fabricarea transistoarelor.

Gudroanele de generatoare conţin 8—20 g bioxid de germaniu/t, obţinerea lui fiind astfel rentabilă. În principiu, germaniul ar putea fi obţinut prin distilarea uleiurilor, prin cocsificarea smoalei şi arderea cocsului rezultat. Cenuşa rezultată conţine 0,2—0,5% bioxid de germaniu. Acest procedeu nu este însă economic, deoarece smoala este pierdută.

Metoda de extracţie elaborată recent este mult mai rentabilă, deoarece după extracţie, gudronul neschimbat poate fi prelucrat în mod obişnuit, fără nici o pierdere. Extracţia gudronului se efectuează cu ajutorul unei soluţii diluate de bicarbonat de amoniu (1%) la 80—85°C, timp de 1 h. Extracţia poate fi făcută şi cu o soluţie de bicarbonat de sodiu, însă în acest caz dezemulsionarea extractului este dificilă. Se presupune că germaniul se găseşte în gudroane sub formă de combinaţie complexă cu fenolii bivalenţi, conform formulei:

extrăgîndu-se astfel concomitent şi aceşti fenoli.

Dezemulsionarea extractului apos a fost executată cu ajutorul supercentrifugei FC 100 de fabricaţie indigenă.

Soluţia obţinută conţine pe m^3 7—12 g bioxid de germaniu şi 3—5 kg pirocatechină. Fenolii bivalenţi se obţin prin extracţie cu un solvent organic, după metodele cunoscute (procedeul fenosolvan etc.), iar bioxidul de germaniu rămîne în faza apoasă. Apele defenolate se evaporă pînă la sicitate, reziduul uscat se incinerează şi cenuşa rezultată se distilă cu acid clorhidric, rezultînd tetraclorură brută de germaniu. Prin hidroliza tetraclorurii purificate prin distilare fracţionată se obţine bioxidul de germaniu, cu un randament de 90—95%, socotit la conţinutul de GeO_2 al gudronului.

Autorii au elaborat şi o metodă rentabilă de obţinere a germaniului din apele reziduale de la generatoarele alimentate cu cărbune brun. Apele reziduale defenolate după metode cunoscute mai conţin cantităţi mici de fenoli, combinaţi cu germaniul. Prin adăugare de formaldehidă se formează o răşină fenol-formaldehidică, care, la o fierbere mai îndelungată (1—2 ore), precipită din soluţie împreună cu germaniul. Precipitatul este uşor filtrabil şi conţine 0,5—1% germaniu; din incinerarea acestuia rezultă o cenuşă cu un conţinut de 4—5%, şi în unele cazuri chiar 10%, germaniu. Prin aplicarea acestei metode se economisesc cantităţi importante de combustibil, care ar fi fost altfel necesare pentru evaporarea soluţiei.

Prin aplicarea acestui procedeu ingenios industria farmaceutică maghiară va fi aprovizionată din belşug cu pirocatechină, iar o parte importantă a necesarului de germaniu pentru industria electronică va fi acoperită din producţia indigenă.

URIAŞE COMBINATE PETROCHIMICE DE-A LUNGUL CONDUCTEI TRANSEUROPENE DE ŢIŢEI

Lucrările de construcţie a conductei transeuropene de ţiţei care va trece prin U.R.S.S., R.S. Cehoslovacă, R.D.G. şi R.P.U. au fost începute în regiunea Volgei. Conducta porneşte din regiunea petroliferă situată lîngă Kuibîşev, trece prin partea centrală a R.S.F.S. Ruse, prin partea nordică a R.S.S. Ucrainiene

şi apoi prin R.S.S. Bielorusă, unde se ramifică în două. Ramura nordică va aproviziona cu ţiţei R.P. Polonă şi R.D.G. iar cea sudică R.S. Cehoslovacă şi R.P.U.

Concomitent cu construirea conductei, au fost începute lucrările de construcţie a unor uriaşe combinate petrochimice, care vor fi amplasate pe traseul conductei. Şantierele acestor combinate se află la Schwedt (R.D.G.), la Plock (R.P. Polonă) şi la Bratislava (R.S. Cehoslovacă). Lungimea totală a conductei este de peste 4 000 km. Pînă la Plock — localitate situată la o distanţă de 290 km de la graniţa sovietică — conducta are un diametru de 650 cm ; în prima etapă ea va alimenta Combinatul Plock cu 2 000 000 t/an ţiţei, care va fi transformat în combustibil, fenoli, acetonă, propilenă, etilen, detergenţi şi alte produse chimice. Prima etapă va fi terminată în anul 1963 iar cea de a doua în 1967.

Combinatul Slovnaft din Bratislava este principalul obiectiv de investiţie al industriei chimice cehoslovace. La sfîrşitul celui de-al treilea plan cincinal cehoslovac, în anul 1965, acest combinat va produce 50% din necesarul de combustibil al ţării.

Combinatul Slovnaft va fi construit cu ajutorul experienţei sovietice şi va constitui un model de tehnică şi tehnologie modernă. Instalaţiile de distilare vor fi complet automatizate şi vor funcţiona prin telecomandă. Funcţionarea instalaţiilor va fi reglată prin maşini electronice de calculat, din care o parte va fi construită chiar în acest combinat.

COLABORAREA SOVIETO-MAGHIARĂ ÎN DOMENIUL DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI CHIMICE DIN R.P.U.

Valoarea globală a producţiei industriei chimice din R.P.U. a depăşit în anul 1954 de patru ori valoarea producţiei anului 1949. Creşterile cele mai importante au fost înregistrate în industria îngrăşămintelor sintetice, a sodei caustice, a acidului sulfuric, a medicamentelor şi a articolelor de cauciuc. Conform prevederilor, în anul 1966 producţia industriei chimice se va dubla faţă de anul 1960. Productivitatea muncii va creşte concomitent cu cel puţin 55%. Această dezvoltare vertiginoasă n-ar fi fost posibilă fără ajutorul neprecupeţit al Uniunii Sovietice.

Un capitol foarte important al ajutorului sovietic îl constituie colaborarea tehnico-ştiinţifică între cele două ţări. R.P.U. a primit în anul 1958 17, iar în anul 1959 35 documentaţii chimice, cuprinzînd planuri de instalaţii chimice, procese tehnologice şi proiecte complete ale unor noi fabrici. Au fost primite documentaţii referitoare la fabricarea superfosfatului în funcţionare continuă, la intensificarea randamentului în industria acidului sulfuric, la obţinerea diverselor îngrăşăminte azotoase, la prăjirea piritei în pat fluidizat, la fabricarea si prelucrarea maselor plastice etc. Numeroşi specialişti maghiari au fost pentru schimb de experienţă în U.R.S.S. şi specialişti sovietici au dat un ajutor multilateral în diverse uzine şi instituţii din R.P.U. Actualmente există o colaborare strînsă între institutele de cercetări sovietice şi maghiare, pe baza unui plan de cercetare comun.

Industria chimică din R.P.U. nu satisface în întregime necesarul de sulf, minereuri de sulf şi minereuri fosfatice, hidrocarburi naturale, gudron de huilă şi de cărbune brun.

Materiile prime şi produsele intermediare deficitare sînt obţinute în cea mai mare parte din U.R.S.S. În medie 50% din materiile prime folosite în industria chimică sînt importate din U.R.S.S., iar unele, ca de exemplu sulful, apatita şi ţiţeiul se obţin aproape exclusiv din U.R.S.S. Pe de altă parte, 50% din producţia de medicamente a R.P.U. se exportă în Uniunea Sovietică.

În anii 1961-65 Uniunea Sovietică va livra mai mult de 70% din necesarul de maşini şi instalaţii al R.P.U., dintre care majoritatea instalaţiilor combinatelor chimice actualmente în construcţie. Livrarea instalaţiilor Combinatului chimic din Borsod şi ale Combinatului din regiunea Tisei a fost începută. S-a contractat livrarea unei fabrici de polietilenă şi a unei fabrici de clorură de polivinil cu o capacitate de cîte 10 000 t/an şi a unei fabrici de metanol cu o producţie de circa 15 000 t/an. Uniunea Sovietică va livra, de asemenea, aproape jumătate din instalaţiile necesare fabricilor de mase plastice care se vor construi în cadrul planului cincinal şi instalaţiile necesare pentru mărirea capacităţii industriei de acid sulfuric. Pentru crearea industriei petrochimice maghiare, care va livra, între altele, materiile prime cele mai importante pentru viitoarea industrie de mase plastice şi de fibre sintetice, U.R.S.S. pune la dispoziţie, printr-o conductă transcontinentală, ţiţeiul necesar şi o rafinărie completă cu o capacitate de 1 000 000 t/an.

R.P.U. acordă şi ea asistenţă tehnică multilaterală Uniunii Sovietice prin transmitere de documentaţii tehnice şi prin livrare de materii prime, de produse fabricate şi de maşini şi instalaţii pentru industria chimică.

OBŢINEREA ÎN R.P.U. A ÎNGRĂŞĂMINTELOR COMPLEXE DIN MINEREURI FOSFATICE CU AJUTORUL ACIDULUI AZOTIC

În R.P.U. a fost creat un procedeu pentru obţinerea îngrăşămintelor complexe cu un conţinut de 20% azot şi 20% P_2O_5 prin tratarea concentratului de apatită din Kola (U.R.S.S.). Procedeul a fost elaborat în laborator şi apoi experimentat într-o instalaţie pilot cu o capacitate de 2 t/zi, în funcţionare continuă.

Fosfatul brut este tratat cu acid azotic 50% (acidul azotic recirculat din fabricaţie). Are loc următoarea reacţie :

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10\,HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 5\,Ca(NO_3)_2 + HF$$

$$6\,HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2\,H_2O$$

Soluţia rezultată, care conţine acid fosforic, azotat de calciu şi cantităţi mici de acid fluorosilicic, este separată prin decantare de reziduul insolubil ; prin răcire, o parte a azotatului de calciu cristalizează sub formă de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. Eliminînd o parte a azotatului, de calciu, restul de azotat de calciu din soluţie poate fi transformat complet ulterior, pe de o parte în fosfat dicalcic, pe de altă parte în azotat de amoniu, ceea ce este foarte important din punctul de vedere al calităţii îngrăşămintelor. Cristalele de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ sînt de asemenea valorificate ca îngrăşămînt. Soluţia obţinută se saturează apoi cu amoniac gazos :

$$3\,H_3PO_4 + 3\,Ca(NO_3)_2 + 6\,NH_3 \rightarrow 3\,CaHPO_4 + 6NH_4NO_3$$

Amestecul de reacţie alcătuit din precipitatul de fosfat dicalcic şi soluţia de azotat de amoniu se evaporă, iar pasta rezultată din evaporare este solidificată prin răcire, fie la atomizor, fie cu ajutorul unui tambur răcit.

Acidul fluorosilicic poate fi obţinut din soluţie prin adăugarea unei soluţii de azotat de sodiu :

$$H_2SiF_6 + 2NaNO_3 \rightarrow Na_2SiF_6 + 2\,HNO_3$$

Proporţia de $N:P_2O_5$ a îngrăşămîntului poate fi modificată pe de o parte prin folosirea acidului azotic, iar pe de altă parte prin reglarea cristalizării azotatului de calciu.

S-a putut stabili următoarea formulă :

$$x = 1{,}117\,S + 0{,}293\,M - 1{,}093$$

în care:

x este proporția între $N:P_2O_5$ în îngrășămîntul fabricat;

S — cantitatea de acid azotic folosită pe kg fosfat;

M — raportul molar

$$M = P_2O_5/(Ca + Mg + Al + Fe + Ce)$$

De proporția molară M a soluției de neutralizat depinde conținutul în fosfat de amoniu al produsului finit, adică conținutul în fosfat solubil în apă.

Instalația pilot a funcționat timp de circa 20 luni, timp în care au putut fi elaborate o serie de concluzii importante asupra procesului tehnologic. Circa 99,3—99,9% din P_2O_5 prezent în minereu a fost valorificat, respectiv a intrat în soluție. Din analiza gazelor ieșite din reactor s-a putut constata că 0,2% din acidul azotic folosit s-a transformat în oxizi de azot. Rezultatele cele mai bune pentru eliminarea substanțelor insolubile, obținute la tratarea cu acid azotic, au fost realizate prin folosirea unei supercentrifuge care a dat un randament de 90—96%.

Pentru cristalizarea azotatului de calciu prin răcire a fost întrebuințat un reactor prevăzut cu agitator și cu serpentină de răcire cu o solă. Cristalele centrifugate au fost spălate cu acid azotic la 0°C, pierderile de acid fosforic fiind astfel reduse la 0,1%. Neutralizarea soluției a fost efectuată în patru vase legate în serie și prevăzute cu agitator. La neutralizare, temperatura soluției crește pînă la punctul de fierbere și circa 25—30% din conținutul în apă se elimină. Restul de apă poate fi eliminat prin evaporare în vid sau la presiune normală, pînă la un conținut 1—3,5% H_2O.

Îngrășămintele obținute au fost de bună calitate.

DOCUMENTARE

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

OBȚINEREA TITANULUI METALIC DIN CARBID DE TITAN În laborator a fost pus la punct un procedeu de obținere a titanului metalic prin electroliza carbidului de titan. Pe această cale se obține într-o singură fază un titan de o puritate de 99,6%, care conține ca impurități fier, carbon, oxigen și azot. Titanul obținut prin această metodă are o duritate Brinell de 157.

Din punct de vedere economic, această metodă de obținere a titanului este mai rentabilă decît metoda de reducere a tetraclorurii de titan cu magneziu metalic, deoarece carbidul de titan este mai ușor de obținut decît tetraclorura de titan și conține de trei ori mai mult titan într-o unitate de măsură.

Se pare că acest procedeu poate fi extins și la obținerea altor metale, care formează carburi refractare. 012—1—024

PURIFICAREA HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU OBȚINUT DIN APA DE MARE Printr-o nouă metodă de purificare a hidroxidului de magneziu obținut din apă de mare, conținutul în clor al acestuia a fost redus la 0,04 g/kg. Hidroxidul de magneziu se usucă într-un aparat de extracție centrifugal, căptușit cu o țesătură de bumbac. Produsul uscat se calcinează într-un cuptor cu mufă la 500°C și apoi se macină într-o moară cu bile. Produsul măcinat se spală de șapte ori într-o centrifugă cu apă liberă de clor. 012—1—025

OBȚINEREA ARGONULUI PUR Argonul pur, liber de oxigen, poate fi obținut prin trecerea amestecului gazos printr-o coloană de 7 m înălțime, umplută cu „site moleculare" (zeoliți sintetici), cu pori de diametrul 4 Å. Se lucrează la o temperatură de —175°C cu un timp de contact de 30 secunde. Conținutul de oxigen al argonului poate fi redus de la 2% la 5 părți pe milion prin acest tratament. Argonul pur se întrebuințează în prelucrarea unor metale rare și pentru sudarea cu arc electric. 012—1—026

PURIFICAREA BORULUI PRIN TOPIRE ÎN ZONE Din cauza proprietăților sale fizice, borul nu a putut fi purificat pînă în prezent după metoda topirii în zone, obținîndu-se prin presare numai bare foarte friabile, care n-au putut fi scoase din forme. După o metodă nouă, borul elementar fin pulverizat este introdus într-o soluție de acid boric iar amestecul se evaporă pînă la sicitate. Acidul boric, care acoperă granulele fine de bor, servește drept liant la presare; în acest fel se obțin bare compacte, care se încălzesc în vid, întîi la 300—600°C. Astfel acidul boric se transformă în oxid de bor, care este liantul propriu-zis, și apoi se răcesc. Barele rezultate, așezate în poziție verticală, sînt topite în zone, cu ajutorul unei încălziri de inducție de înaltă frecvență. Zona topită înaintează de sus în jos, bara fiind ridicată cu ajutorul dispozitivului de încălzire.

În timpul acestei operații oxidul de bor se elimină prin sublimare, chiar înaintea temperaturii de topire a borului (circa 2 000°C). La răcirea zonei topite se formează cristale de bor pur, cu lungimea de circa 2,5 mm.

Operația de topire se efectuează în două tuburi concentrice de cvarț transparent. 012—1—027

FOLOSIREA MONOCARBURII DE URANIU DREPT COMBUSTIBIL NUCLEAR Folosirea carburii de uraniu drept combustibil nuclear prezintă următoarele avantaje faţă de folosirea uraniului metalic şi a bioxidului de uraniu :

— Conductibilitatea termică a monocarburii de uraniu este sensibil egală cu cea a uraniului metalic la temperatură obişnuită şi aproximativ de 2/3 din aceasta la circa 700°C. Punctul de topire a carburii de uraniu este însă la 2 135°C, adică de două ori mai înalt decît al uraniului, şi cu 400°C mai scăzut decît al bioxidului de uraniu.

— Într-o unitate de greutate, monocarbura conţine mai mult uraniu decît bioxidul de uraniu.

— Cu toate că nu s-au stabilit încă date precise, se crede că monocarbura rezistă tot atît de bine la radiaţii ca şi bioxidul.

— Monocarbura de uraniu poate fi prelucrată în elemente de combustibil (de ex. bare) prin turnare, ceea ce nu poate fi realizat cu bioxidul de uraniu.

Pe baza calităţilor menţionate se consideră că monocarbura de uraniu va constitui combustibilul nuclear al viitorului. Există totuşi şi unele dezavantaje care limitează posibilităţile de utilizare a acesteia. În primul rînd, monocarbura de uraniu nu rezistă la apă şi astfel nu poate fi folosită la reactoare răcite cu apă. Pe de altă parte, sub formă de pulbere este foarte inflamabilă şi nu poate fi manipulată decît într-o atmosferă inertă.

012—1—028

APLICAREA INDUSTRIALĂ A COMPUŞILOR ORGANICI AI LITIULUI Singurii compuşi organici ai litiului utilizaţi în industrie au fost pînă nu de mult săpunurile de litiu, care au servit la fabricarea grăsimilor consistente de calitate superioară. Astăzi numeroşi compuşi organici ai litiului sînt utilizaţi pentru cele mai diverse scopuri.

Compuşii de alchil ai litiului pot fi uşor obţinuţi prin reacţia litiului metalic cu o halogenură de alchil într-un solvent adecvat şi într-o atmosferă inertă. Compuşii alchilici ai litiului se întrebuinţează mai ales drept catalizatori la polimerizarea etilenei, în care butil-litiul poate înlocui în mod avantajos trietilul de aluminiu ; însă ei sînt adecvaţi şi pentru polimerizarea hidrocarburilor acetilenice, a propilenei, stirenului şi a butadienei, în combinaţie cu tetraclorura de titan. Astfel, se poate obţine un cauciuc sintetic izotactic (poli-cis-butadienă) prin folosirea unui amestec din butil-litiu şi $TiCl_4$ drept agent de polimerizare. Cauciucul sintetic — „natural" (Natsyn) poate fi obţinut din izopren atît cu ajutorul catalizatorilor Ziegler cît şi cu compuşi de alchil-litiu. Clorura de polivinil, cu un grad de orientare foarte avansat (cristalin) se poate obţine prin folosirea unei cantităţi de 0,1—3,0% butil-litiu.

Se consideră un avantaj foarte important faptul că *n*-butil-litiul poate fi utilizat drept catalizator individual la numeroase reacţii de polimerizare, avînd o compoziţie chimică bine definită care acţionează în fază omogenă. Cantitatea folosită este în general redusă pînă la 0,01%, cantitatea catalizatorului rezidual în polimer devenind neglijabilă.

Lucrări importante asupra folosirii compuşilor de alchil-litiu pentru polimerizări stereospecifice au fost efectuate recent în U.R.S.S. Compuşii dienici, ca izoprenul, cloroprenul, cianoprenul, precum şi esterii acrilici şi metacrilici au fost polimerizaţi în fază omogenă, cu ajutorul butil-, alil- şi naftil-litiului.

Compuşii de vinil-litiu se pot obţine din fenil-litiu şi compuşi de vinil-staniu :

$$(CH_2=CH)_4Sn + 4C_6H_5Li \longrightarrow 4CH_2=CHLi + (C_6H_5)_4Sn$$

cu un randament de 50—75%.

Tetraalchilii de litiu-aluminiu pot fi folosiţi drept agenţi de reducere a compuşilor de titan, care servesc drept catalizatori la obţinerea polietilenei.

Compuşii de dilitiu ai hidrocarburilor alchilice pot fi obţinuţi din dihalogenuri (bromuri, cloruri) conform reacţiei :

$$Br(CH_2)_nBr + 4Li \longrightarrow Li(CH_2)_nLi + LiBr$$

Aceşti compuşi se întrebuinţează la sinteza cetonelor ciclice. De exemplu, din $Li(CH_2)_5Li$ se poate obţine, cu bioxid de carbon, ciclohexanonă, cu randamente foarte bune.

Compuşii de aril ai litiului se obţin din halogenuri de aril ; se întrebuinţează însă de preferinţă bromurile, din cauza reactivităţii lor mai accentuate. Aceşti compuşi pot fi folosiţi la arilarea silanelor, de exemplu :

$$C_6H_5Li + Si(C_2H_5)_3H \longrightarrow LiH + Si(C_2H_5)_3(C_6H_5)$$

la sinteza compuşilor organo-metalici ai antimoniului, ai fosforului, ai celorlalte metale etc.

Se cunosc compuşi complecşi de tip $[B(C_6H_5)_4]Li$ şi $[Al(C_6H_5)_4]Li$ şi ciclohexenil-etil de litiu-aluminiu, care se întrebuinţează drept catalizatori la prepararea hidrocarburilor fenil-alchenice. Difenilamin-litiul catalizează polimerizarea acrilnitrilului şi antracen-litiul se întrebuinţează la copolimerizarea oxidului de carbon cu compuşi mono-olefinici, la presiune de 1 000 at, în vederea obţinerii unor produse similare grăsimilor.

Compuşii alcoxi ai litiului se obţin după reacţia cunoscută a litiului cu alcoolul respectiv. Alcoxizii simpli ai litiului pot fi folosiţi la prepararea compuşilor de siliciu. Alcoxizii complecşi, ca de exemplu :

$$LiAl(OC_2H_5)_4,\ Li_2Ti(OC_4H_9)_6 \text{ şi } ZrLiH(OC_5H_{11})_6$$

sînt recomandaţi drept catalizatori la obţinerea poliesterilor. Alcoxi-hidrurile mixte, ca de exemplu $Li(OC_2H_5)_2AlH$, pot fi folosite ca agenţi de reducere selectivi pentru obţinerea aldehidelor. Prin acţiunea hidrurii de litiu-aluminiu asupra bioxidului de carbon se obţine compusul alcoxi complex $LiAl(OCH_3)_4$, care formează la hidroliză acid formic, formaldehidă şi alcool metilic.

Dintre sărurile organice ale litiului, citratul, avînd o viscozitate foarte redusă, poate fi folosit la prepararea emulsiilor de argilă, utilizabile la foraj. Tartraţii micşti ai litiului cu amoniu sau cu taliu au proprietăţi feroelectrice.

Sărurile de litiu cele mai mult utilizate sînt săpunurile cu acid stearic, hidroxistearic, oleic şi palmitic, care servesc la fabricarea grăsimilor consistente cu proprietăţi lubrifiante superioare. Sarea de litiu a nitrometanului şi a nitroetanului se întrebuinţează ca inhibitori de coroziune. 012—1—029

Macromolecule

ANTIOXIDANT PENTRU ANVELOPE DE CAUCIUC *N*-fenil-*N*'-izopropil-fenilendiamina este un nou antioxidant pentru anvelope de cauciuc, care inhibează reacţia înlănţuită a cauciucului cu oxigenul. Acest compus reacţionează direct cu urmele de ozon aflate pe suprafaţa anvelopelor. 012—4—020

NOI PLASTIFIANŢI PENTRU CLORURA DE POLIVINIL Dialchil-fosfono-stearaţii pot fi folosiţi ca plastifianţi pentru clorura de polivinil, avînd proprietatea de a o menţine într-o stare flexibilă la temperaturi de —35 pînă la —45°C. Noii compuşi pot fi obţinuţi prin reacţia dialchilfosfonaţilor cu esterii acidului stearic. 012—4—021

Chimie analitică

IMBUNATĂȚIREA METODEI DE DETERMINARE A INDICELUI DE ACETIL Conținutul în grupe hidroxilice al compușilor organici poate fi determinat prin acetilare și este exprimat ca indice de acetil. Cercetările recente au arătat că acetilarea grupelor hidroxilice poate fi mult ușurată prin adăugarea acidului percloric, care servește drept catalizator, într-un solvent organic, la temperatura normală.

Alcoolii primari și secundari pot fi acetilați într-un timp de cel mult 5 min într-o soluție de acetat de etil, cu anhidridă acetică, cu un adaos de 0,15 mol acid percloric.

Această metodă poate fi aplicată la determinarea grupelor hidroxilice din glicoli, zaharuri și chiar a grupelor hidroxilice steric împiedicate, cum sînt de exemplu ciclohexanolii substituiți în poziția 2.

Avînd în vedere că ionul de acetil reacționează și cu alți compuși decît cei hidroxilici, și anume cu cetone ciclice și aldehide, analiza trebuie efectuată în absența acestor compuși. În soluția piridinică însă, chiar în prezența cetonelor, eterilor acrilici, alcoolilor terțiari sau a legăturilor duble, grupele alcoolice primare și secundare pot fi determinate selectiv, ceilalți compuși nefiind acetilați la temperatura camerei. Metoda descrisă poate fi folosită, de asemenea, la determinarea grupelor cetoximice, aldoximice și a hidroperoxizilor. 012—3—009

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A COMPUȘILOR DIAZOICI Determinarea cantitativă a sărurilor diazoice stabilizate care se întrebuințează la vopsirea bumbacului (coloranți azotol sau naftolici) se efectuează în mod obișnuit fie prin măsurarea volumetrică a azotului eliberat la fierbere, fie prin cuplare cu compuși fenolici. Ambele metode sînt însă greoaie și dau de multe ori rezultate nesigure.

O metodă nouă cantitativă, foarte simplă, se bazează pe faptul că compușii diazoici menționați au o bandă de absorbție la 380 mμ, probabil din cauza prezenței grupei $-N \equiv N^{+}$. Impuritățile prezente în mod obișnuit în acești compuși nu arată nici o absorbție în această regiune. Intensitatea de absorbție este proporțională cu concentrația compușilor diazoici. În mod practic se lucrează cu ajutorul unei curbe de etalonare întocmită pentru compusul respectiv, deoarece sînt posibile anumite abateri din cauza prezenței grupelor substituente. 012—3—010

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A CIANURILOR Cianurile pot fi determinate spectrofotometric prin reacția ionilor de cian cu tris-(1,10-fenantronil)-fier (II) (feroină), care formează un complex dicianic. Compusul complex poate fi extras din soluție cu cloroform și coloratia violetă se măsoară cu spectrofotometrul la 597 mμ. Reacția nu are loc în prezența ionilor de cupru sau de cobalt și este deranjată de sulfuri, periodați și de ioni ferici. Cu ajutorul acestei metode se pot determina ionii cian în cantități de cîteva μg și în concentrații de 0,0001%.

O metodă calitativă de identificare și detectare sensibilă și foarte selectivă a fost, de asemenea, elaborată pe baza reacției ionilor de cian cu complexul feric al feroinei. 012—3—011

DETERMINAREA URMELOR DE HIDROCARBURI ÎN AER A fost elaborată o metodă de determinare a urmelor de hidrocarburi în aer, cu ajutorul spectrometrului de masă. Hidrocarburile din atmosferă se concentrează prin congelare, trecînd mostra printr-un recipient răcit cu azot lichid. Metanul nu poate fi determinat cu ajutorul acestei metode, nefiind reținut la această temperatură. Apa și bioxidul de carbon sînt eliminați în cea mai mare parte din amestec prin folosirea unor absorbanți în vid înaintat.

Prin studierea comportării amestecurilor artificiale care conțin hidrocarburi, s-a putut dovedi că acestea sînt recuperate în întregime. Este important faptul că prezența vaporilor de apă și a bioxidului de carbon — care deranjează într-o mare măsură analiza — este evitată, iar amestecul de hidrocarburi obținut prin congelare nu trebuie supus fracționării.

Cu ajutorul acestei metode se poate determina chiar o concentrație de 1 parte hidrocarbură în 1 000 000 părți de aer. 012—3—012

FOLOSIREA SULFOACIZILOR PENTRU TITRĂRI ÎN MEDIU NEAPOS Sulfoacizii alifatici și aromatici sînt acizi tari în mediu de acid acetic. Acidul acetic glacial este un bun solvent pentru acești sulfoacizi. Sulfoacizii au fost etalonați față de ftalat acid de potasiu, punctul final fiind determinat potențiometric; în acest scop a fost folosit un electrod de calomel sau de violet de cristal. Au fost încercați: metan, etan, benzen și naftalinsulfoacizi. Toți sînt acizi mai slabi decît acidul percloric, însă prezintă avantajul că nu formează precipitate sau geluri în timpul titrării. 012—3—013

DETERMINAREA URMELOR DE METAN ÎN AER Cantități mici de 1.10^{-6} pînă la 6.10^{-3} volum metan în aer pot fi determinate cu ajutorul cromatografiei gazoase. Aparatura necesară poate fi construită din piese simple, care se găsesc în comerț. Coloanele sînt umplute cu cărbune activat fin divizat, cu dimensiuni de 0,86—0,28 mm, umectat în prealabil cu 1,5% dinonil-ftalat. Ca vehicul a fost întrebuințat heliul. Probele cu un conținut mai redus de 5.10^{-6} volum metan într-un volum de aer sînt îmbogățite într-un aparat special. Eroarea analitică variază între 7—11%, în funcție de concentrația metanului. 012—3—014

SEPARAREA NIOBIULUI DE TANTAL Niobiul poate fi separat de tantal cu ajutorul acidului fenilarsenic, în prezența oxalatului de amoniu, în soluție de acid sulfuric diluat. La pH=5,8 tantalul precipită, pe cînd niobiul precipită cantitativ în intervalul de pH=4 ~ 4,8. Prezența unui exces mare de oxalat de amoniu deranjează. Cationii, care deranjează precipitarea tantalului din cauza coprecipitării, pot fi menținuți în soluție prin adăugare de complexon III. 012—3—015

IDENTIFICAREA MICROANALITICĂ A SUBSTANȚELOR ANTIBIOTICE Au fost cercetate posibilitățile de identificare a substanțelor antibiotice cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, folosind cantități sub 0,5 mg substanță, obținute prin eluare din cromatograme pe hîrtie. Spectrele au fost obținute cu ajutorul comprimatelor de bromură de potasiu, confecționate din substanța antibiotică și KBr, prin uscare, prin congelare, sau în cazul substanțelor antibiotice insolubile în apă, prin adăugarea în soluția substanței antibiotice a unui solvent organic volatil la o cantitate cîntărită de KBr.

Folosind această metodă au fost obținute spectrele a 50 substanțe antibiotice cunoscute; s-a constatat că, deși din punct de vedere calitativ spectrele comprimatelor au fost mai slabe decît cele obținute din soluții, rezultatele au fost mai bune decît cele obținute cu suspensii Najol. 012—3—016

Ştiri din U.R.S.S.

In Azerbaidjan profesorul Djerbail Guseinov a pus la punct o metodă simplă şi economică pentru obţinerea unui stimulator de creştere pentru plante şi animale, prelucrînd reziduuri petrolifere. Iniţial, noul produs a fost experimentat la cultura bumbacului şi s-au obţinut rezultate bune. Apoi s-au efectuat experienţe cu privire la acţiunea acestui stimulator asupra organismului animalelor şi păsărilor: la o fermă de păsări din Baku s-au obţinut sporuri de 20% în greutate şi în creşterea producţiei de ouă faţă de lotul martor; la viermii de mătase noul stimulator de creştere a dus la un spor al cantităţii de mătase de 12—17%. Experienţele efectuate pînă acum la nivel de laborator cu privire la creşterea ovinelor şi bovinelor au dat rezultate bune. Avantajul principal al noului stimulator de creştere este preţul de cost extrem de redus, care îi asigură o largă utilizare, un kilogram de produs revenind la mai puţin de 10 copeici.

★

In Kirghizia s-au efectuat experienţe vaste cu privire la utilizarea unor îngrăşăminte avînd la bază huila. Aceste îngrăşăminte au dus la o creştere de 80% a recoltei de sfeclă de zahăr, la un spor de recoltă de 17 chintale/ha la roşii şi la un spor de recoltă de 22—26% la varză. Materia primă principală o constituie praful de cărbune, căruia i se adaugă 6—7% superfosfat, iar amestecului obţinut i se adaugă o soluţie de amoniac, obţinîndu-se astfel un îngrăşămînt complex. Praful de cărbune din regiunea Karakecin, unde există zăcăminte importante ce pot fi exploatate la zi, asigură baza de materii prime pentru aceste îngrăşăminte.

★

In laboratorul academicianului Mihail Kotin s-au terminat recent lucrările pentru obţinerea unei noi mase plastice — pentoplastul. Prin proprietăţile sale mecanice, pentoplastul se aseamănă cu capronul şi nylonul, însă procesul de fabricaţie este mult mai simplu şi preţul de cost este mult mai redus. Principalele proprietăţi ale pentoplastului sînt: rezistenţă la temperatură înaltă şi o mare stabilitate chimică. Datorită acestor proprietăţi, pentoplastul constituie o materie primă preţioasă pentru fabricarea utilajului destinat industriei chimice.

★

Industria de hîrtie şi celuloză va cunoaşte un ritm accelerat de dezvoltare în perioada anilor 1961—1965. În următorii cinci ani se vor acorda acestui sector industrial de 6 ori mai multe fonduri de investiţii decît s-au acordat în perioada anilor 1952—1958. În afară de mărirea capacităţilor de producţie şi de modernizarea tehnologiilor de fabricaţie la uzinele existente, în următorii cinci ani se vor construi 16 noi fabrici de hîrtie şi celuloză care vor permite ca producţia de celuloză să fie în anul 1965 de trei ori mai mare decît în anul 1958, iar producţia de hîrtie şi celuloză să crească cu 160%.

★

In laboratorul academicianului Boris Dolgoplaski s-au obţinut noi tipuri de cauciuc sintetic carboxilat la care vulcanizarea se face fără sulf şi anume cu oxizi de magneziu, de zinc sau de calciu. Cauciucul astfel vulcanizat este mult mai solid şi mai elastic.

Studiul proprietăţilor şi punerea la punct a tehnologiei de fabricaţie a cauciucurilor carboxilate au fost realizate în colaborare cu Institutul de cauciuc sintetic, care a fabricat şi anvelope din acest cauciuc.

★

La institutul de polimeri înalţi din Leningrad s-au realizat în ultimul timp importante produse noi cu calităţi superioare celor realizate pînă acum în alte ţări. Astfel, în laboratorul academicianului Serghei Usakov s-a obţinut o nouă fibră sintetică pe bază de alcool polivinilic, vinolul, care este mult mai rezistent decît lîna sau bumbacul, capronul şi nylonul.

Vinolul este foarte higroscopic, putînd absorbi pînă la 30% umiditate, ceea ce determină ca îmbrăcămintea confecţionată din această fibră să fie mai igienică decît cea confecţionată din capron sau nylon. Ţesăturile de vinol nu se retrag şi pot fi călcate cu fierul fierbinte, întrucît nu se distrug pînă la temperatura de 220°C. În ceea ce priveşte preţul de cost, ţesăturile de vinol nu vor fi mai scumpe decît cele de bumbac. Introducerea în fabricaţie a vinolului nu prezintă dificultăţi, materia primă de bază fiind gazul metan. În prezent, pe baza lucrărilor efectuate în laborator, s-a montat în cadrul unei fabrici de fibre artificiale o instalaţie semi-industrială cu o capacitate de producţie de 150 t/an. În următorii doi ani se vor construi două uzine care vor produce împreună 50 000 de t/an.

În laboratorul profesorului Gheorghe Samsonov s-au elaborat procedee noi pentru purificarea substanţelor organice şi în special a produselor farmaceutice cu ajutorul unor noi răşini schimbătoare de ioni. De asemenea, s-a elaborat în acelaşi laborator un nou procedeu pentru izolarea substanţelor cu greutăţi moleculare mari, ce prezintă multe aplicaţii în industria de medicamente. Prin acest procedeu s-au realizat produse mai pure decît cele ce se produc în străinătate.

★

În U.R.S.S. s-a realizat un nou antibiotic foarte eficace în tratamentul bolilor contagioase la copii. De asemenea, s-au obţinut noi antibiotice din clasa tetraciclinelor.

Ştiri din R. D. Germană

În R. D. G. se află în curs de construcţie unul dintre cele mai mari combinate pentru valorificarea cărbunelui brun. Combinatul Schwarze Pumpe ocupă o suprafaţă de circa 25 km^2 şi construirea lui în etape a început acum cinci ani, urmînd a fi terminată în anul 1964. Prin secţiile care au fost puse pînă acum în funcţiune, combinatul a produs peste 400 milioane kWh energie electrică şi peste un milion tone cocs. În anul 1964, cînd va fi terminat, Combinatul Schwarze Pumpe va produce anual 2,7 milioane tone cocs de calitate superioară din cărbune brun, 4,8 miliarde m^3 de gaze şi cîteva sute de mii de tone hidrocarburi aromatice şi gudroane care vor constitui o foarte preţioasă bază de materii prime pentru industria de sinteză organică. Pentru funcţionarea Combinatului la capacitate maximă, zăcămintele de cărbune brun descoperite pînă acum în regiunea Niederlausitz — apreciate la 30 milioane tone şi reprezentînd aproximativ 60% din rezervele de cărbune ale R. D. Germane — vor asigura materia primă pentru aproximativ 100 de ani.

★

Prima parte a marii uzine de acid sulfuric din ghips care s-a construit la Koswig a fost pusă în funcţiune. La 1 iunie au intrat în producţie primele două cuptoare cu o capacitate anuală de 100 000 t SO_3, producînd în paralel o cantitate egală de ciment echivalent calitativ cimentului Portland. La punerea în funcţiune a acestei unităţi, o problemă greu de rezolvat a fost aprovizionarea cu apă, necesarul actual al uzinei fiind de 800 m^3 apă pe oră. Acest necesar este determinat de consumul mare de apă pe tona de acid sulfuric — 50 m^3.

În prezent se lucrează la a doua etapă de dezvoltare a uzinei, care constă în dublarea actualei capacităţi de producţie. Prin atingerea unei capacităţi de producţie de 200 000 t/an SO_3, respectiv 200 000 t/an ciment, uzina de acid sulfuric de la Koswig va acoperi jumătate din sporul de producţie de acid sulfuric prevăzut în planul septenal. Folosirea anhidritei în locul piritei în fabricarea acidului sulfuric va aduce anual economii de circa 26 milioane mărci prin renunţarea la importul acesteia.

În perspectivă se prevede dezvoltarea acestei uzine cu a treia linie tehnologică, pentru care s-a propus intercalarea în fluxul tehnologic, înaintea cuptoarelor, a unor schimbătoare de căldură care vor permite o creştere a capacităţii de producţie cu circa 25%.

Ştiri din R. P. Polonă

În anul 1962 va fi pusă în funcţiune una dintre cele mai mari uzine de aluminiu din Europa. Ea va dispune de o capacitate de producţie de patru ori mai mare decît cea a uzinei din Skawina. Energia electrică necesară acestei uzine va fi asigurată de centrala termică situată în regiunea Malinica.

Ştiri din R. P. D. Coreeană

La Nungnam se construieşte o fabrică de clorură de polivinil care va intra în producţie pînă la sfîrşitul acestui an.

★

La Munphen, în nordul ţării, s-a pus în funcţiune o nouă uzină pentru fabricarea zincului electrolitic, cu o capacitate de producţie anuală de 40 000 t.

Ştiri din India

Dinamica producţiei de produse clorosodice pe anii 1958—1959 este următoarea :

	1958	1959
Carbonat de sodiu	90 862 t	96 000 t
Bicarbonat de sodiu	5 514 t	5 700 t
Clor lichid	22 000 t	22 000 t
Hidrogen	874 t	1 000 t
Clorură de var	22 000 t	22 000 t

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obţinute. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

112. ARILALCHIL-SULFONAŢI

Dintre arilalchil-sulfonaţii folosiţi ca agenţi de spălare, monoalchil-benzenii şi în special dodecilbenzenii sulfonaţi sînt cei mai utilizaţi. Dodecilbenzensulfonatul de sodiu se obţine prin alchilarea benzenului cu o hidrocarbură olefinică liniară sau ramificată avînd 12 atomi de carbon în moleculă, urmată de sulfonarea hidrocarburii rezultate şi de neutralizarea acidului sulfuric format.

În acest scop tetramerul propilenei este cel mai mult folosit; acesta se obţine prin polimerizarea catalitică a propilenei în prezenţă de acid fosforic la temperatura de 200°C şi la presiunea de 60 at. Produsul astfel obţinut este condensat cu benzen folosit în exces, în proporţii de 20—40%, în prezenţa clorurii de aluminiu anhidră în proporţie de 2—5% din greutatea reactanţilor. Alchilarea are loc la temperatura de 35—45°C. Masa de reacţie rezultată este supusă unei distilări fracţionate în trei coloane.

În prima coloană, care funcţionează la presiune atmosferică, se separă excesul de benzen, care este refolosit în circuit.

În a doua coloană, care funcţionează la o presiune de 280 mm col Hg, se separă hidrocarbura nereacţionată care se reintroduce, de asemenea, în circuit, urmînd ca în a treia coloană, care funcţionează la presiunea de 40 mm col Hg, să fie separat dodecilbenzenul de fracţiunile grele. În unele instalaţii reacţia de alchilare dintre dodecilen şi benzen are loc în prezenţa acidului sulfuric, folosindu-se un mol de dodecilen la 2—3 moli benzen şi 2 moli de acid sulfuric 90%. În aceste condiţii, procesul de alchilare durează circa două ore la temperatura de 10—15°C. Unele brevete folosesc drept catalizator acidul fluorhidric anhidru în proporţii mici, reacţia decurgînd la temperatura de 10°C.

Randamentul în dodecilbenzen, prin oricare din variantele de alchilare enumerate, variază între 85 şi 95%.

Dodecilbenzenul se mai poate obţine şi prin clorurarea fracţiunii de hidrocarburi saturate cu 10—13 atomi de carbon, ce se extrage din ţiţeiurile parafinoase. Hidrocarbura clorurată se condensează cu benzenul folosit în exces în prezenţa clorurii de aluminiu, obţinîndu-se alchilbenzenul corespunzător şi acid clorhidric. Această reacţie se menţine în prima jumătate de oră la temperaturi variind între 38 şi 44°C, ridicîndu-se apoi pentru o oră la 80°C. Produsul de reacţie se separă la sfîrşitul acestui interval în două faze: stratul inferior, format din complecşi de clorură de aluminiu, şi cel superior, care conţine alchilbenzenul format, hidrocarburi alifatice clorurate nereacţionate şi benzen nereacţionat. Cantităţile mici de dialchilbenzeni formate, împreună cu derivaţii di- şi polihalogenaţi rezultaţi din clorurare, se separă din masa de produse, prin distilare, rămînînd în reziduu.

Operaţia de sulfonare a dodecilbenzenului are loc la temperaturi variind între 35 şi 45°C, folosind un oleum cu 20—25% SO_3 prin adăugare treptată şi preluînd căldura de reacţie prin recircularea masei printr-un schimbător de căldură. *Randamentul* de sulfonare la terminarea reacţiei este 98%. Neutralizarea produsului sulfonat se face în condiţii diferite, în funcţie de caracteristicile urmărite la produsul finit. Astfel, pentru obţinerea unui detergent cu un conţinut de 60% substanţă activă şi 40% sulfat de sodiu, sulfonatul se neutralizează cu o soluţie de hidroxid de sodiu de 18,5%. Dacă se urmăreşte obţinerea unui detergent cu un conţinut mai ridicat în dodecilbenzensulfonat de sodiu, produsul sulfonat este supus unei decantări timp de circa 4 ore la 55°C pentru separarea acidului sulfuric epuizat, după care este supus neutralizării. Pentru obţinerea unui detergent de calitate superioară, se foloseşte ca agent de sulfonare trioxidul de sulf sau se extrage sulfonatul cu o soluţie alcoolică. Obţinerea unui produs de culoare deschisă se poate realiza şi prin albirea cu o soluţie de 20% hipoclorit de sodiu, folosind circa 0,02 kg hipoclorit pe kilogramul de produs sulfonat.

Sulfonarea dodecilbenzenului este realizată, după unele procedee, în proces continuu, într-un reactor prevăzut cu dispozitiv de răcire şi cu dispozitive de răzuire în care se realizează un contact intim între hidrocarbură şi oleum, durata reacţiei fiind de circa 30 s, după care masa de reacţie este trecută într-un vas pentru terminarea reacţiei. După separarea acidului epuizat, masa de reacţie

este trecută într-un neutralizator, din care produsul rezultat este evacuat continuu cu ajutorul unor dispozitive de răzuire.

Consumurile specifice de materii prime necesare obținerii unei tone de dodecilbenzensulfonat de sodiu conținînd 60% masă sulfonată și 40% sulfat de sodiu sînt următoarele :

Dodecilen	345 kg
Benzen	114 kg
Acid sulfuric oleum 22%	407 kg
Hidroxid de sodiu 18,5%	700 kg
Clorură de aluminiu	9 kg

Utilizări. Peste trei sferturi din producția de dodecilbenzensulfonat de sodiu este folosită ca înlocuitor de săpun în scopuri casnice, restul fiind utilizat ca detergent în industria textilă, fiind unul dintre cele mai importante tipuri de agenți anion-activi.

Detergenții sintetici, printre care arilalchilsulfonații ocupă un loc important, au marcat un ritm rapid de creștere a producției, întîlnit numai la masele plastice și la fibrele sintetice. Folosiți înaintea celui de-al doilea război mondial numai în scopuri industriale, arilalchilsulfonații au depășit după război vechile domenii de utilizare, înlocuind săpunurile de uz casnic în proporții din ce în ce mai mari, nu numai datorită prețului de cost mai redus, ci și proprietăților spumante superioare. În unele țări care dispun de baze de materii prime suficiente, producția de detergenți, care s-a amplasat în apropierea sau chiar în incinta rafinăriilor de petrol, a crescut în ultimul deceniu pînă la de douăzeci de ori, depășind cu mult producția de săpun.

Capacitățile de producție ale arilalchilsulfonaților variază în limite foarte largi — de la 2 000 pînă la 10 000 t/an, iar investițiile variază, de asemenea, funcție de materiile prime folosite și de formele de condiționare a produselor finite, de la 160 la 400 ruble pe t/an.

113. BIOXIDUL DE TITAN TiO_2

Se obține prin tratarea ilmenitei măcinate cu acid sulfuric concentrat la temperaturi de 38—40°C, folosind aerul ca agent de agitare. Cantitatea de acid sulfuric folosită este în general cu 50% mai mare decît cantitatea de minereuri. Sulfații de fier și de titan rezultați sînt extrași cu apă și separați astfel de restul impurităților. În soluția de sulfați se adaugă apoi șpan de fier pentru reducerea ionului feric la ion feros. Apoi soluția decantată este răcită și trimisă într-un vas de cristalizare, în care cristalizează sulfatul feros ; acesta este separat de soluție prin cristalizare. Soluția mumă filtrată este concentrată într-un evaporator sub vid. În timpul încălzirii, sulfatul de titan hidrolizează, formînd hidratul de titan insolubil, care se separă prin filtrare. După uscare, precipitatul este calcinat la 700—950°C, apoi măcinat. Produsul astfel obținut este dispersat în apă, particulele mai mari care se depun mai repede fiind separate, uscate și pulverizate.

Randamentul în bioxid de titan este de 90%.

Consumurile specifice de materii prime pentru obținerea unei tone de bioxid de titan 98% sînt următoarele :

Ilmenită (50% TiO_2)	2 040 kg
Acid sulfuric	4 077 kg.

Utilizări. Aproximativ 55% din producția de bioxid de titan este folosită ca pigment în industria lacurilor și vopselelor, circa 15% în industria hîrtiei, circa 10% în industria cauciucului, circa 5% în industria cernelurilor tipografice, iar restul de 15% în alte scopuri.

Bioxidul de titan a început să fie larg utilizat ca pigment alb în locul oxidului de zinc abia în ultimii douăzeci de ani, datorită marii sale puteri de acoperire în comparație cu ceilalți pigmenți. Această proprietate a făcut ca bioxidul de titan să fie an de an folosit într-un număr din ce în ce mai mare de lacuri și vopsele, iar în industria cauciucului pentru obținerea cauciucului alb, la care acest pigment prezintă cea mai bună rezistență la oxidare. Capacitățile uzuale ale instalațiilor pentru producerea bioxidului de titan variază între 15 000 și 25 000 t/an, costul investițiilor variind după capacitatea de producție între 2 400 și 3 000 ruble pe t/an.

În ultimul timp s-a pus la punct procedeul de obținere a bioxidului de titan prin clorurarea ilmenitei cu formare de clorură pură și clorură de titan ; din acest amestec tetraclorura de titan este separată, purificată și apoi oxidată cu aer la temperatură ridicată. Procedeul începe să cîștige din ce în ce mai mult teren datorită dublei utilizări a tetraclorurii de titan, atît pentru obținerea bioxidului de titan, cît și pentru obținerea titanului metal, care deține un rol din ce în ce mai important în fabricarea aliajelor ușoare.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE Nr. 2/1960

Nr. 2/1960 al revistei „Studii şi cercetări de chimie" — publicaţie a Academiei Republicii Populare Romîne — cuprinde un mare număr de lucrări originale ale cercetătorilor din ţara noastră.

Acad. C. D. Neniţescu, M. Maxim şi M. Avram prezintă lucrarea *„Dezaminarea 3-benziloxi-ciclobutilaminei"*, care conţine date noi faţă de comunicările anterioare ale aceluiaşi colectiv. Astfel. la dezaminarea 3-benziloxi-ciclobutilaminei se formează numai alcoolul cu structură ciclometanică. Paralel are loc eliminarea de alcool benzilic cu formare de săruri în cursul reacţiei de diazotare. Nu se obţin derivaţi de ciclopropan.

Îngustarea ciclului prin transpoziţia Demianov la diazotarea ciclo-butilaminelor este uneori totală, alteori parţială. În lucrarea colectivului acad. C. D. Neniţescu, transpoziţia Demianov nu se produce. Acest fenomen este explicat prin deosebirile de stabilitate a carbocationilor clasici şi neclasici formaţi intermediar şi prin înălţimile relative ale barierelor de energie la trecerea dintr-un ion în altul.

D. Isăcescu şi colaboratorii expun o serie de cercetări privind *„Studii în domeniul furfurolului"*. Comunicarea a XIII-a *„Asupra posibilităţilor de întreţelare a răşinilor de furfurol-acetonă cu rezorcină, pirogalol şi formaldehidă"* ridică problema acestor posibilităţi în cataliza bazică, la presiune normală.

Din răşinile obţinute au fost preparate, prin vălţuire la cald, prafuri de presare cu făină de lemn, avînd proprietăţi diferite, funcţie de natura şi proporţia de agent de întreţelare folosit.

Comunicarea a XIV-a din ciclul studiilor în domeniul furfurolului se ocupă de *„Cercetări asupra rezistenţei unor materiale plastice termoelastice la acţiunea microorganismelor"*. Autorii cercetărilor propun pe baza studiilor lor, ca evaluarea cantitativă a efectului acţiunii microorganismelor asupra materialelor plastice să se facă prin compararea proprietăţilor fizice ale materialului expus acţiunii microorganismelor cu proprietăţile materialului rezultat din procesul de fabricaţie, precum şi cu proprietăţile probelor martor.

În comunicarea a XV-a din acelaşi ciclu — *„Reacţia Cannizaro heterogenă mixtă furfurolformaldehidă"* — autorii ajung la concluzia că această reacţie are loc în foarte mică măsură în mediu omogen, iar în cea mai mare măsură în mediu heterogen aldehid-hidrofil şi hidrofob.

În cadrul ciclului *„Componenta separatoare în sinteza coloranţilor organici"*, I. Reichel şi W. Schmidt prezintă lucrarea *„Despre comportarea componentei centrale antrachinonice"*, care confirmă efectul de izolare a grupelor carbonilice asupra nucleelor benzenice în molecula antrachinonei.

În comunicarea *„Studii asupra comportării catalazei faţă de celuloză"* D. Isăcescu şi V. Ursu demonstrează că trecerea catalazei prin α -celuloză sau prin hîrtia de filtru duce la fixarea ei şi nu la inactivitate.

Fixarea catalazei pe celuloză şi eluţia uşoară a acesteia sînt proprietăţi care pot fi folosite pentru concentrarea şi purificarea ei. O altă comunicare a aceloraşi autori — în ciclul *„Acţiunea oxidazică şi peroxidazică"* — este intitulată *„Izolarea şi studiul complexului albastru obţinut din catalază, hemină sau* $FeSO_4$ *cu benzidină în prezenţa* H_2O_2".

În continuare, T. Oncescu prezintă comunicarea *„Influenţa solventului asupra vitezei de descompunere a trioxalocobaltiatului de potasiu"*.

Cele două lucrări din ciclul *„Proprietăţi fizico-chimice ale organosolurilor stearaţilor de aluminiu, calciu şi magneziu"* şi anume Nota I *„Volumul specific"* şi Nota II *„Tensiunea superficială"* de Y. Davidescu sînt interesante; credem însă că ele vor fi urmate de un studiu amplu, avînd în vedere că săpunurile metalice capătă din ce în ce mai multe domenii de aplicare. Întrucît pentru R.P.R. fabricarea săpunurilor metalice de Al, Pb, Ca, Cd şi Ba, pornind de la acizi graşi sintetici, prezintă o deosebită importanţă, sugerăm efectuarea unor studii bazate pe existenţa materiilor prime indigene.

Ciclul *„Contribuţii la chimia analitică a paladiului"* cuprinde următoarele note: *„Dozarea gravimetrică a paladiului sub formă de diiododiamine complexe"; „Determinarea gravimetrică a paladiului sub formă de disulfocianodiamine complexe"; „Dozarea gravimetrică a paladiului cu piridină şi* $K_2Cr_2O_7$" şi „*O metodă rapidă de dozare gravimetrică a radiului*" — autori I. Dema şi V. Voicu; N. Martalogu, D. Mumuianu, M. Magda şi A. Balaban publică lucrarea *„Analiza pentametil-benzenului deuterat la nucleu prin spectrometrie de masă"*.

A. A. IAROSLAVŢEV: **Exerciţii şi probleme de chimie analitică,** Trad. l. rusă. Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Cartea se adresează cadrelor medii din laboratoarele de chimie analitică din diverse industrii, elevilor şcolilor tehnice de chimie, precum şi studenţilor din învăţămîntul fără frecvenţă al facultăţilor tehnice.

Lucrarea cuprinde o culegere de exerciţii şi probleme de chimie analitică, calitativă şi cantitativă.

Problemele se axează pe principalele metode de analiză chimică: gravimetria, volumetria, oxidimetria, metoda neutralizării şi metoda precipitării. Rezolvările problemelor tip sînt expuse detaliat în scopul de a arăta calea ce trebuie urmată pentru rezolvarea problemelor asemănătoare.

La sfîrşitul cărţii, pe lîngă răspunsurile la majoritatea problemelor, se dau o serie de tabele cu diferite constante, cum şi tabele de logaritmi şi antilogaritmi, necesare pentru rezolvarea problemelor.

* * *: **Industria chimică a U.R.S.S.**, Goshimizdat, Moscova, 1959.

Lucrarea este elaborată de Institutul Unional de informare tehnico-ştiinţifică şi prezintă o culegere de articole care se referă la cele mai importante ramuri ale industriei chimice.

După o prezentare de ansamblu a industriei chimice sovietice, urmează o serie de articole cu următoarele titluri:

Industria sintezei organice de bază.
Industria maselor plastice şi a răşinilor sintetice.
Industria fibrelor chimice.
Industria cauciucului sintetic.
Industria prelucrării cauciucului.
Industria de coloranţi.
Industria de lacuri şi vopsele.
Mijloace chimice pentru protecţia plantelor.
Producţia îngrăşămintelor minerale.
Industria chimico-minieră.
Producţia acidului sulfuric.
Producţia sodei.
Industria clorului.
Producţia sărurilor minerale.
Reactivi chimici.
Obţinerea izotopilor radioactivi stabili.

Ultimele două articole conţin indicaţii privind folosirea catalizei în industria chimică precum şi date referitoare la automatizarea, controlul şi reglarea proceselor chimice.

Cartea se adresează lucrătorilor din industria chimică, precum şi celor din institutele de proiectări şi cercetări.

I. I. IUKELSOHN : **Tehnologia sintezei organice de bază.** Trad. l. rusă. Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Lucrarea se adresează tehnicienilor şi inginerilor chimişti din industria chimică şi studenţilor care se pregătesc în acest domeniu şi cuprinde descrierea metodelor noi de fabricare a produselor sintezei organice de bază.

Astfel, în partea întîi se tratează despre tehnologia obţinerii hidrocarburilor din petrol, izolarea acestora din gazele naturale şi industriale, acetilena şi transformările hidrocarburilor. În continuare, în partea a doua se descriu sintezele pe bază de oxid de carbon şi hidrogen : gazul de sinteză, catalizatorii folosiţi, condiţiile sintezei hidrocarburilor din oxid de carbon şi hidrogen la presiune joasă, medie şi înaltă. Partea a treia tratează despre compuşii organici halogenaţi : clorurarea hidrocarburilor parafinice, clorurarea şi hidroclorurarea olefinelor, acetilenei, fluorurarea hidrocarburilor cum şi produsele chimice de protecţie a plantelor. În partea a patra se prezintă tehnologia combinaţiilor organice oxigenate : alcooli, fenoli, aldehide, cetone, epoxizi şi alcooli polihidroxilici, acizi organici, eteri şi esteri. Tehnologiile combinaţiilor organice cu azot : acidul cianhidric, acrilonitrilul, răşini pentru fibre sintetice şi ureea sînt expuse în partea a cincea.

Lucrarea conţine o anexă cu schemele sintezelor directe pe bază de hidrocarburi şi a semifabricatelor organice de bază.

Materialul prezentat de autor conţine, în afară de procedeele clasice, numeroase procedee moderne. Expunerea este însoţită de multiple exemple de calcul pentru bilanţul de materiale, precum şi de consideraţii asupra rentabilităţii unor procedee de fabricaţie.

COLECTIV ICECHIM : **Fibre sintetice,** Editura Tehnică, Bucureşti, 1960

Creşterea vertiginoasă a industriei de fibre sintetice impune existenţa unor cadre cu o temeinică pregătire tehnico-ştiinţifică. În literatura de specialitate s-a resimţit în ultimul timp lipsa unei lucrări de nivel superior. Cartea : *„Fibre sintetice"*, apărută în Editura Tehnică, sub redacţia unui colectiv ICECHIM, completează golul existent.

În introducerea lucrării se face prezentarea domeniului fibrelor sintetice ; „starea de fibră" a materiei este definită ca totalitatea însuşirilor fizico-mecanice care conferă materialului calităţi tehnico-textile ; sînt trecute în revistă însuşiri fizico-chimice ca : gradul de polimerizare, forma macromoleculelor, legături intermoleculare şi grupele polare, cristalinitatea.

În subcapitolul „Delimitarea domeniului şi clasificarea fibrelor sintetice" se face o clasificare a fibrelor după criteriul originii stării de fibră, şi anume :

— fibre chimice din polimeri naturali (fibre artificiale ;

— fibre chimice din polimeri sintetici (fibre sintetice).

Sînt citate în continuare : clasificarea teoretică şi tehnică precum şi delimitarea între plastomeri, elastomeri şi fibre.

În subcapitolul „Istoricul dezvoltării fibrelor sintetice" se trec în revistă principalele etape ale dezvoltării industriei de fibre sintetice. În încheierea introducerii sînt prezentate scurte statistici economice.

Partea I-a a lucrării se ocupă de sinteza polimerilor filabili.

În capitolul I se prezintă : „Sinteza compuşilor macromoleculari de policondensare filabili, polimeri heterocatenari". Sînt descrise : poliamidele filabile, şi anume : poliamide obţinute din amino-acizi, poliamide obţinute din diacizi şi diamine, poliamide nesaturate, poliamide aromatice, C-alchil poliamide. *N*-alchil poliamide, *N*-alcoximetil poliamide şi produse similare, polihidrazide şi poliaminotriazoli, copoliamide. În continuare, sînt trecuţi în revistă poliesterii filabili : polietilen-tereftalatul, poliesterii aromatici pe bază de leşii sulfitice reziduale din industria celulozei, poliesteri pe bază de acid *p p'*-sulfonil-dibenzoic, poliesteri pe bază de bisfenoli, policarbonaţi, poliesteri cu heterociclu în catena macromoleculară.

În subcapitolul „Copoliesteri şi blocpoliesteri" sînt descrişi : poliuretanul U(Perlon U), poliuretani liniari, polieteri, polianhidride.

Capitolul al II-lea tratează „Sinteza compuşilor macromoleculari de polimerizare filabili, polimeri carbocatenari". Sînt descrişi : polimeri acrilici filabili : poliacrilonitrilul şi copolimerii acrilonitrilului; polimeri vinilici : clorura de polivinil şi copolimerii săi, clorura de polioviniliden şi copolimerii săi, polialcoolvinilul, politetrafluoretena ; poliolefine şi polimeri izoactivi : polietena şi polipropena izoactivă.

Partea a II-a a lucrării se ocupă de sinteza monomerilor, şi anume : monomeri pentru fibre poliamidice, monomeri pentru fibre poliacrilonitrilice, monomeri pentru fibre din polimeri vinilici.

Partea a III-a a cărţii tratează transformarea polimerilor filabili în fibre sintetice.

Cea de-a IV-a parte a lucrării se referă la tehnologia fabricării diferitelor tipuri de fibre sintetice.

Partea a V-a „Proprietăţile şi identificarea fibrelor sintetice" se ocupă de proprietăţile fizico-mecanice de identificare a fibrelor sintetice.

Lucrarea *„Fibre sintetice"*, scrisă la un nivel superior, este un îndrumar util pentru cadrele tehnice. Credem că lucrarea ar fi trebuit să conţină o mai temeinică analiză tehnico-economică, localizată la condiţiile de dezvoltare a industriei de fibre sintetice din R.P.R.

* * * : **Manualele de chimie pentru învăţămîntul mediu,** Editura Învăţămîntului, Bucureşti, 1960.

Grija permanentă a conducerii de partid şi de stat pentru pregătirea multilaterală a cadrelor necesare desăvîrşirii construcţiei socialismului se evidenţiază şi prin asigurarea învăţămîntului mediu cu manuale şcolare corespunzătoare bunei desfăşurări a procesului de învăţămînt.

Manualele de chimie pentru învăţămîntul mediu pe anul şcolar 1960—1961 oglindesc în general nivelul didactico-ştiinţific al cadrelor care predau chimia în şcolile medii.

Scrise la un nivel accesibil elevilor din clasa respectivă, manualele de chimie realizează pe parcursul celor 4 ani de studiu (clasele VIII-XI) o îmbogăţire treptată a cunoştinţelor cursanţilor, contribuind la pregătirea unor absolvenţi capabili să-şi găsească locul într-o societate în care chimia reprezintă o poartă deschisă spre viitor.

Dacă manualul pentru clasa a VIII-a nu este decît o prezentare sumară a celor mai elementare cunoştinţe de chimie, manualele pentru clasele a IX-a şi a X-a tind să aprofundeze materia.

Manualul de clasa a VIII-a (autori I. Rişavi şi C. Rabega) cuprinde cinci capitole : teoria atomo-moleculară ; oxizi, baze ; acizi, săruri ; soluţii ; descrierea cîtorva nemetale. Volumul reuşeşte să fie atractiv, păstrînd în acelaşi timp caracterul real şi ştiinţific al celor expuse. La aceasta contribuie mai ales varietatea lucrărilor practice şi a actualizărilor din viaţă şi producţie.

Uneori se recurge însă la explicarea unui fenomen cu ajutorul unor noţiuni care urmează a fi lămurite ceva mai tîrziu. De exemplu, referitor la numărul protonilor şi electronilor dintr-un atom, se menţionează tabloul periodic al elementelor, care este descris peste două sub-capitole.

Manualul de clasa a IX-a cuprinde descrierea grupei oţelului, teoria atomo-moleculară, grupa carbonului, gaze inerte, clasificarea elementelor, radioactivitate şi elemente radioactive, structura atomilor, legături chimice. Prin modul de prezentare, manualele pentru clasele a IX-a (autori C. Predeţeanu şi P. Stănescu) şi a X-a (autori M. Buznea şi E. Dumitrescu) sînt cele mai atractive. Părţile descriptive captivează atenţia prin scheme şi desene. În schimb, manualul pentru clasa a XI-a „Chimia organică" (autori M. Buznea şi E. Dumitrescu) abundă în confuzii. Citäm de exemplu : „Desfacerea grăsimilor în acid gras şi glicerină se numeşte saponificare..." Să fie oare o greşeală de tipar ? Nicidecum. Întreg capitolul respectiv este nedocumentat şi confuz. La pagina 40 este prezentată schema polimerizării polietilenei, fără ca în prealabil fenomenul să fi fost explicat fizico-chimic. La pagina 93 autoarele arată că „din benzină de cracare printr-un procedeu elaborat de tehnicienii din R.P.R. se fabrică detergenţi". Această enunţare nu ajută cu nimic la lărgirea orizontului elevului, întrucît nu-i este nici măcar explicată noţiunea de detergent.

În paginile manualelor de chimie este prea puţin descrisă contribuţia şcolii romîneşti la tezaurul chimiei : N. Teclu, C. Istrati, I. Edeleanu— figuri care fac cinste chimiei romîneşti — sînt doar citaţi, existînd cel mult cîte o adnotare biografică ; cunoaşterea activităţii acestor oameni de seamă ar contribui la cultivarea patriotismului socialist în conştiinţa elevilor.

BREVETE

Brevet U.R.S.S. nr. 116852/1959 : V. I. EVDOKIMOV : **Procedeu pentru obţinerea clorurii stanoase.**

Este cunoscută obţinerea clorurii stanoase pe calea clorurării staniului metalic cu clor gazos. Clorurarea se face la o temperatură mai mare decît temperatura de fierbere a clorurii stanoase, ceea ce îngreunează alegerea materialelor pentru construirea aparaturii.

Caracteristica noului procedeu este că reacţia de clorurare are loc la o temperatură mai scăzută decît punctul de fierbere a clorurii stanoase.

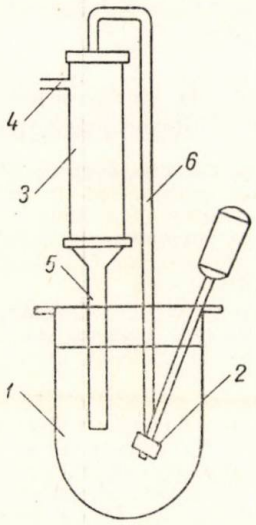


Fig. 1.

Fig. 1 reprezintă aparatul folosit pentru obţinerea clorurii stanoase. Staniul metalic se topeşte în recipientul *1* de unde, cu ajutorul pompei centrifuge *2*, trece în aparatul *3*, plin cu inele Raschig, care măresc suprafaţa de clorurare a staniului. Prin ţeava *4* pătrunde tot timpul în aparatul *3* clor gazos. Clorurarea se efectuează la o temperatură de 230—300°C. Secţiunea de scurgere în aparatul *1* şi tubul *5* trebuie să fie mai mare decît a tubului *6*, prin care staniul ajunge în partea superioară a aparatului. Tubul *5* este cufundat în recipientul *1* la o adîncime de 200—500 mm, pentru a asigura închiderea ermetică. Pentru construirea aparatului *3* se foloseşte nichel sau oţel ; suprafaţa interioară poate fi acoperită cu un strat protector de email.

Clorura stanoasă care se formează şi excesul de staniu metalic lichid trec, prin tubul *5*, în recipientul *1*.

Controlul procesului de clorurare se face prin observarea schimbării presiunii în spaţiul în care are loc reacţia.

Brevet R.P.R. nr. 40661/1959 : A. PETRYKOWSKI, W. JOZEFOWICZ : **Duză pentru injecţie de materiale plastice topite.**

Duzele existente pentru maşini de injecţie prezintă dezavantajul că nu sînt adaptabile, prin mecanismul lor, la maşini de injecţie de alt tip ; confecţionarea lor este complicată, întrucît implică existenţa unui mecanism special care să regleze procesul de secţionare a masei topite. Aceste neajunsuri sînt înlăturate de duza descrisă ; ea diferă faţă de celelalte, reprezentînd în acelaşi timp un ventil mobil al duzei, plasat în dreptul orificiului cilindrului.

Fig. 1 reprezintă o secţiune axială schematică prin capul de injecţie în care se află plasată duza mobilă.

În deschiderea axială a cilindrului *1* al maşinii de injecţie se află instalată o duză care are în acelaşi timp funcţia de ventil ; ea este prevăzută cu un canal *c*, avînd în vecinătatea capătului său interior unul sau mai multe canale suplimentare *b* care pornesc chiar din canalul *c*. Mişcarea ventilului mobil *2* în secţiunea cilindrului *1* este limitată, datorită unui dispozitiv *5*, plasat la extremitatea acestui cilindru *1*.

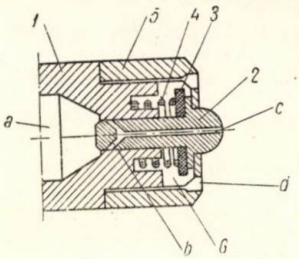


Fig. 1.

Dispozitivul *5* este astfel montat pe cilindrul *1*, încît între extremitatea cilindrului şi peretele despărţitor interior al dispozitivului *5* există un spaţiu liber *6*. Ventilul *2* are, prin urmare, o mişcare limitată la spaţiul *6*, lucru important pentru modul de funcţionare a instalaţiei.

Noua duză poate fi utilizată la diferite tipuri de maşini de injecţie fără ca cilindrul de injecţie să fie prea mult prelucrat.

INDEX ALFABETIC

pe autori şi probleme pentru anul 1960

Ababi V., nr. 12, p. 687
Adrian P., nr. 5, p. 276
Aftalion H., nr. 1, p. 49
Aftalion H., nr. 6, p. 346
Albert Fr., nr. 4, p. 242
Albescu I., nr. 4, p. 230
Alexandrescu M., nr. 5, p. 293
Ambruş C., nr. 9, p. 520
Anastasescu Gr., nr. 5, p. 298
Anastasascu Gr., nr. 7, p. 421
Anghel P., nr. 7, p. 384
Anghel P., nr. 9, p. 509
Anghelescu N., nr. 3, p. 155
Anghelescu N., nr. 8, p. 458
Anton R., nr. 4, p. 236
Antonescu El., nr. 4, p. 230
Apostolache Seb., nr. 2, p. 109
Apostolache Seb., nr. 11, p. 664
Arizan D., nr. 5, p. 276
Arizan S., nr. 5, p. 296
Arizan S., nr. 5, p. 297
Arizan S., nr. 7, p. 421
Aroneanu M., nr. 4, p. 238
Armeanu V., nr. 6, p. 343
Aurelian M., nr. 8, p. 478

Bacaloglu R., nr. 6, p. 332
Badea F., nr. 8, p. 446
Baiulescu Gh., nr. 4, p. 237
Baiulescu Gh., nr. 8, p. 487
Balica Gh., nr. 3, p. 171
Balica Gh., nr. 9, p. 527
Balif G., nr. 6, p. 338
Banu A., nr. 6, p. 311
Barbul M., nr. 6, p. 313
Bărcănescu V., nr. 4, p. 240
Bebeşel P., nr. 5, p. 288
Benari S., nr. 4, p. 208
Beral H., nr. 10, p. 593
Berlinschi P., nr. 2 p. 67
Bibolaru V., nr. 4, p. 228
Bodnar E., nr. 11, p. 630
Boteanu M., nr. 7, p. 421
Buda I., nr. 9, p. 504
Budăi M., nr. 8, p. 488
Bunuş Fl., nr. 5, p. 283
Burlacu I., nr. 3, p. 155
Burnea I., nr. 7, p. 422
Buşilă Al., nr. 5, p. 300
Butaciu I., nr. 8, p. 442
Blum-Lazăr L., nr. 11, p. 647
Bratu Em., nr. 3, p. 165
Bratu Em., nr. 4, p. 223

Calmanovici B., nr. 4, p. 239
Calmanovici B., nr. 4, p. 239
Calnegru I., nr. 12, p. 697
Cazan A., nr. 11, p. 647
Călărăşanu M., nr. 6, p. 349
Călărăşanu M., nr. 6, p. 348
Călărăşanu M., nr. 6, p. 348
Căluşaru A., nr. 7, p. 384
Căluşaru A., nr. 9, p. 509
Călin C., nr. 1, p. 20
Cerbu A., nr. 4, p. 198
Ceauşescu D., nr. 3, p. 174
Ceauşescu D., nr. 4, p. 241
Ciplea L., nr. 5, p. 300
Ciocan C., nr. 12, p. 697
Ciorănescu E., nr. 8, p. 446
Ciuhandu Gh., nr. 9, p. 521
Ciumbrudeanu Gh., nr. 2, p. 93
Ciurea C., nr. 8, p. 487
Cojereanu D., nr. 7, p. 417
Cojocaru Z., nr. 7, p. 411
Coman M., nr. 5, p. 298
Constantinescu A., nr. 4, p. 193
Constantinescu M., nr. 6, p. 318
Constantinescu O., nr. 5, p. 302
Constantinescu V., nr. 1, p. 50
Constantinide A., nr. 5, p. 276
Cosma E., nr. 11, p. 653
Cosmin A., nr. 7, p. 422
Costea T., nr. 5, p. 301
Costian D., nr. 7, p. 408
Costinescu P., nr. 4, p. 238
Costinescu P., nr. 6, p. 343
Covrig I., nr. 2, p. 89
Curea E., nr. 7, p. 413
Curea E., nr. 10, p. 587
Chialda I., nr. 2, p. 115
Chialda I., nr. 6, p. 347
Chiotan C., nr. 5, p. 261
Chiotan C., nr. 5, p. 299
Chiriac C., nr. 2, p. 107
Chivu Gh., nr. 11, p. 635
Craiu V., nr. 7, p. 384
Craiu V., nr. 9, p. 509
Cristescu C., nr. 7, p. 419
Cristescu C., nr. 9, p. 533
Cristescu C., nr. 11, p. 672
Cruceanu E., nr. 4, p. 240

Davidescu D., nr. 2, p. 97
Davidson H., nr. 11, p. 667
Deixner I., nr. 2, p. 84
Dema I., nr. 5, p. 291
Dema I., nr. 8, p. 485
Dimonie M., nr. 4, p. 204
Dimonie M., nr. 9, p. 520
Dinescu A., nr. 4, p. 198
Dinescu M., nr. 5, p. 276
Dinulescu P., nr. 1, p. 5
Duduţă T., nr. 1, p. 47
Dumitrescu D., nr. 4, p. 237
Dumitrescu D., nr. 8, p. 483
Dumitrescu Gh., nr. 5, p. 302
Dumitrescu N., nr. 12, p. 798
Dumitrescu V., nr. 5, p. 270
Dragnea F., nr. 5, p. 276
Drăgan I., nr. 9, p. 497
Drăgulescu C., nr. 4, p. 236
Drăgulescu C., nr. 7, p. 381
Drăguşin I., nr. 2, p. 110
Drăguşin I., nr. 12, p. 722
Drăguşin I., nr. 12, p. 722
Drăguţ A., nr. 5, p. 270
Drimuş I., nr. 5, p. 270
Drimuş R., nr. 12, p. 697

Eisenfratz I., nr. 10, p. 578
Enache G., nr. 7, p. 420

Facskó Gh., nr. 4, p. 136
Filipescu M., nr. 8, p. 478
Furnică Gh., nr. 5, p. 300
Florescu M., nr. 7, p. 417
Florescu M., nr. 8, p. 433
Florescu N., nr. 7, p. 417
Florican P., nr. 5, p. 300
Floru H., nr. 6, p. 325
Fruchter J., nr. 7, p. 421

Găinar I., nr. 5, p. 291
Găinar I., nr. 5, p. 302
Gaspar I., nr. 5, p. 300
Genunche A., nr. 5, p. 299
Gertler L., nr. 4, p. 242
Giţă E., nr. 4, p. 236
Giţă E., nr. 9, p. 528
Giţă Gh., nr. 4, p. 236
Giţă Gh., nr. 9, p. 528
Goilan Fl., nr. 7, p. 417
Goldenberg N., nr. 10, p. 557
Goldenberg N., nr. 11, p. 653
Goldstein J., nr. 6, p. 334
Goldstein J., nr. 7, p. 409
Gotthard Fr., nr. 6, p. 313
Gotthard Fr., nr. 11, p. 642
Gotthard Fr., nr. 12, p. 705
Gurban P., nr. 4, p. 229
Gheorghiu C., nr. 7, p. 415
Ghips S., nr. 10, p. 578
Glatz A., nr. 1, p. 5
Glück V., nr. 4, p. 239
Grecu I., nr. 7, p. 413
Grecu I., nr. 10, p. 587
Grecu I., nr. 12, p. 714
Grigoraş C., nr. 12, p. 705
Grigorescu A., nr. 6, p. 329
Grigorescu A., nr. 12, p. 718
Grigoriu I., nr. 10, p. 563
Grigorovici E., nr. 8, p. 468
Grosu I., nr. 3, p. 159

Haghymaş Gh., nr. 3, p. 129
Handelsmann V., nr. 7, p. 413
Handelsmann V., nr. 10, p. 587
Horváth T., nr. 9, p. 493
Hunyar A., nr. 10, p. 576
Hlevca B., nr. 5, p. 276

Iacobescu S., nr. 5, p. 294
Ianculescu Gh., nr. 11, p. 635
Ianu A., nr. 4, p. 198
Ioan C., nr. 10, p. 591
Ioan P., nr. 6, p. 309
Ioan S., nr. 4, p. 239
Ioanid G., nr. 5, p. 255
Ioanid G., nr. 5, p. 270
Ioanid G., nr. 5, p. 283
Ionescu Al. Gh., nr. 3, p. 151
Ionescu E., nr. 2, p. 91
Ionescu E., nr. 9, p. 533
Ionescu M., nr. 4, p. 237
Ionescu M., nr. 8, p. 483
Ionescu M., nr. 10, p. 589
Ionescu S., nr. 5, p. 266
Ionescu Z., nr. 12, p. 718
Ilie M., nr. 2, p. 115
Ilinescu E., nr. 9, p. 504
Iunie V., nr. 1, p. 44
Iunie V., nr. 6, p. 341
Istrăţoiu R., nr. 1, p. 34

Jecu M., nr. 2, p. 115
Jecu M., nr. 6, p. 347
Jemăneanu V., nr. 4, p. 239

Keim N., nr. 1, p. 49
Keim N., nr. 8, p. 487
Keim N., nr. 9, p. 534
Keim N., nr. 11, p. 672
Kimmel E., nr. 1, p. 47
Kleimenov N. A., nr. 7, p. 391

Laxer R., nr. 4, p. 238
Liteanu C., nr. 11, p. 658
Lorenczi C., nr. 2, p. 101
Lörincz R., nr. 8, p. 476
Lörincz R., nr. 10, p. 584
Lupu Al., nr. 9, p. 497
Lupu Alex., nr. 1, p. 16
Lupu Alex., nr. 5, p. 298
Lupu C., nr. 4, p. 233
Lupan S., nr. 4, p. 239

Maiorovici C., nr. 7, p. 411
Magazin M., nr. 8, p. 488
Mălin M., nr. 4, p. 238
Man M., nr. 2, p. 91
Man M., nr. 2, p. 92
Mangu M., nr. 3, p. 180
Mangu M., nr. 7, p. 422
Marcu Cr., nr. 5, p. 301
Marcus J., nr. 7, p. 419
Marcus J., nr. 9, p. 533
Martin T., nr. 7, p. 373
Mateescu V., nr. 2, p. 105
Miclescu O., nr. 11, p. 667
Mihai A., nr. 1, p. 5
Mihálka St., nr. 4, p. 237
Minea I., nr. 6, p. 313
Minea I., nr. 11, p. 642
Minea I., nr. 12, p. 705
Mirescu A., nr. 2, p. 67
Mitrofanovici V., nr. 12, p. 708
Moldoveanu A., nr. 8, p. 442
Molnar K., nr. 2, p. 71
Mozes Gh., nr. 8, p. 464
Mozes Gh., nr. 8, p. 468
Müller B., nr. 9, p. 504
Murea H., nr. 10, p. 593
Mureşan-Kertezs I., nr. 2, p. 71
Mustăcescu E., nr. 4, p. 240

Nalbandian A. B., nr. 7, p. 391
Născuţiu T., nr. 5, p. 291
Născuţiu T., nr. 5, p. 302
Necşoiu I., nr. 8, p. 446
Negoiu D., nr. 1, p. 50
Negoiu D., nr. 4, p. 237
Nenitescu C. D., nr. 4, p. 197
Nicolaescu V., nr. 4, p. 238
Nicolau Fl., nr. 8, p. 468
Nicolau G., nr. 4, p. 242
Nicolescu I. V., nr. 8, p. 452
Nicolescu I. V., nr. 11, p. 626
Nicolescu L., nr. 4, p. 238
Nicolescu-Modestinu A., nr. 8, p. 452
Niederkorn I., nr. 5, p. 249
Novac V., nr. 5, p. 255

Oancea A., nr. 2, p. 107
Oncescu M., nr. 5, p. 300
Oprică P., nr. 9, p. 527

Pall C., nr. 4, p. 218
Pancu S., nr. 3, p. 159
Pascu N., nr. 5, p. 301

Păcurar N., nr. 2, p. 67
Pălălău L., nr. 4, p. 238
Pelloni V., nr. 2, p. 114
Pelloni V., nr. 6, p. 346
Pelloni V., nr. 9, p. 533
Pelloni V., nr. 12, p. 722
Pelloni V., nr. 12, p. 722
Peteu I., nr. 3, p. 144
Peteu I., nr. 12, p. 694
Petraşcu S., nr. 2, p. 115
Petrescu N., nr. 4, p. 225
Pirtea T., nr. 6, p. 336
Pogany I., nr. 8, p. 446
Polizu Al., nr. 2, p. 117
Polizu Al., nr. 3, p. 175
Pop A., nr. 6, p. 313
Popa C., nr. 7, p. 375
Popa Gr., nr. 4, p. 237
Popa L., nr. 1, p. 44
Popa L., nr. 6, p. 341
Popa M., nr. 6, p. 346
Popa M., nr. 7, p. 420
Popa M., nr. 8, p. 487
Popa M., nr. 8, p. 489
Popa V., nr. 7, p. 420
Popea Fl., nr. 4, p. 239
Popper E., nr. 1, p. 44
Popper E., nr. 6, p. 341
Popescu A., nr. 7, p. 416
Popescu F., nr. 10, p. 569
Popescu M., nr. 5, p. 283
Popescu N., nr. 10, p. 584
Popescu St., nr. 2, p. 102
Popovici N., nr. 2, p. 103
Potamian E., nr. 4, p. 240
Pribnow V., nr. 5, p. 293

Radu A., nr. 4, p. 237
Răducanu G., nr. 4, p. 239
Rădulescu S., nr. 1, p. 25
Rădulescu-Grigore E., nr. 7, p. 415
Reichel I., nr. 4, p. 206
Renert M., nr. 3, p. 159
Renert M., nr. 4, p. 224
Ripan R., nr. 5, p. 301
Roman L., nr. 1, p. 44
Roman L., nr. 6, p. 341
Roman P., nr. 4, p. 240
Roman P., nr. 8, p. 464
Rona V., nr. 12, p. 712
Rosenberg S., nr. 1, p. 20
Roşeanu V., nr. 7, p. 420
Roşca G., nr. 4, p. 241
Roth A., nr. 2, p. 78
Ruckenstein E., nr. 3, p. 137
Ruckenstein E., nr. 5, p. 296
Ruckenstein E., nr. 11, p. 671
Ruckenstein E., nr. 12, p. 721
Ruckenstein V., nr. 4, p. 237

Sabo E., nr. 2, p. 67
Saidel T., nr. 9, p. 515
Sanielievici H., nr. 6, p. 325
Sauciuc Al., nr. 2, p. 113
Sauciuc Al., nr. 8, p. 488
Săndulescu D., nr. 3, p. 151
Săvulescu V., nr. 3, p. 144
Şandor E., nr. 1, p. 8
Şerban D., nr. 5, p. 300
Şerban Gh., nr. 6, p. 313
Şerban M., nr. 4, p. 238
Simionescu T., nr. 4, p. 238
Simionovici R., nr. 10, p. 591
Siraev I., nr. 12, p. 718
Sîrbu C., nr. 2, p. 92
Sîrbu I., nr. 5, p. 288
Sîrbu V., nr. 10, p. 582
Şişman E., nr. 2, p. 115
Şişman E., nr. 6, p. 347
Şişman T., nr. 7, p. 420
Socolovschi R., nr. 3, p. 181
Socolovschi R., nr. 6, p. 348
Solomon O. F., nr. 4, p. 204
Solomon O. F., nr. 9, p. 520
Sorin M., nr. 3, p. 148
Sorin T., nr. 2, p. 68
Suşman C., nr. 10, p. 589
Scarlete P., nr. 11, p. 672
Scinteie V., nr. 3, p. 180
Scinteie V., nr. 6, p. 347
Scinteie V., nr. 7, p. 421
Scherzer J., nr. 12, p. 712
Schröder E., nr. 1, p. 39
Stănescu G., nr. 4, p. 232
Stănescu G., nr. 4, p. 239
Stănescu L., nr. 3, p. 151
Spacu P., nr. 4, p. 230
Ştefănescu D., nr. 5, p. 300
Ştefănescu P., nr. 1, p. 49
Ştefănescu P., nr. 4, p. 242
Ştefănescu Y., nr. 4, p. 242
Sterescu M., nr. 1, p. 49
Sterescu M., nr. 2, p. 114
Sterescu M., nr. 5, p. 296
Sterescu M., nr. 5, p. 297
Sterescu M., nr. 6, p. 346
Sterescu M., nr. 7, p. 421
Sterescu M., nr. 8, p. 487
Sterescu M., nr. 8, p. 489
Sterescu M., nr. 9, p. 533
Sterescu M., nr. 9, p. 534
Sterescu M., nr. 11, p. 671
Sterescu M., nr. 11, p. 672
Sterescu M., nr. 12, p. 722
Sterescu M., nr. 12, p. 723
Stoian A., nr. 5, p. 270
Stoianovici M., nr. 10, p. 591
Staicescu V., nr. 9, p. 534

Teaci D., nr. 2, p. 85
Teodorescu Z., nr. 5, p. 296
Teoreanu I., nr. 3, p. 137
Teoreanu I., nr. 5, p. 296
Teoreanu I., nr. 12, p. 691
Toarnicky E., nr. 2, p. 71
Toba Gh., nr. 8, p. 486
Tomescu E., nr. 2, p. 91
Tomescu M., nr. 4, p. 204
Topa V., nr. 5, p. 296
Triculescu M., nr. 10, p. 596

Ungurean N., nr. 11, p. 621
Ursescu E., nr. 10, p. 582
Untermann W., nr. 2, p. 107
Untermann W., nr. 7, p. 419
Untermann W., nr. 10, p. 582
Uţă Gh., nr. 3, p. 144

Vancea I., nr. 2, p. 67
Vancea M., nr. 11, p. 658
Vasilescu E., nr. 4, p. 241
Vătămanu L., nr. 7, p. 409
Vasiliev R., nr. 2, p. 115
Vasiliev R., nr. 3, p. 180
Vasiliev R., nr. 5, p. 298
Vasiliev R., nr. 6, p. 347
Vasiliev R., nr. 6, p. 347
Vasiliev R., nr. 7, p. 421
Vasiliev R., nr. 7, p. 422
Vigă P., nr. 2, p. 67
Vilceanu R., nr. 4, p. 206
Velea I., nr. 1, p. 1
Velniceriu A., nr. 7, p. 375
Velniceriu A., nr. 9, p. 533
Velniceriu A., nr. 11, p. 661
Vieru Al., nr. 10, p. 584
Voicu O., nr. 10, p. 569
Volintiru T., nr. 7, p. 401
Vrăbiescu E., nr. 6, p. 318

Waitman R., nr. 6, p. 349
Waitman R., nr. 6, p. 349
Waitman R., nr. 6, p. 349
Wassermann N., nr. 6, p. 349
Wassermann N., nr. 6, p. 349
Wassermann N., nr. 6, p. 349
Wermescher B., nr. 10, p. 593

Zapan M., nr. 6, p. 318

BREVETE

Nr. 5, p. 308 ; nr. 6, p. 366 ; nr. 7, p. 428 ; nr. 10, p. 609 ; nr. 12, p. 738.

CRONICĂ

Nr. 1, p. 51 ; nr. 2, p. 116 ; nr. 3, p. 178 ; nr. 4, p. 242 ; nr. 6, p. 352 ; nr. 7, p. 422 ; nr. 8, p. 489 ; nr. 9, p. 537 ; nr. 10, p. 597 ; nr. 11, p. 670 ; nr. 12, p. 724.

DOCUMENTARE

Nr. 1, p. 52 ; nr. 2, p. 117 ; nr. 3, p. 187 ; nr. 4, p. 244 ; nr. 5, p. 303 ; nr. 6, p. 358 ; nr. 7, p. 425 ; nr. 9, p. 534 ; nr. 10, p. 601 ; nr. 11, p. 673 ; nr. 12, p. 729.

EDITORIALE

Nr. 7, p. 369 ; nr. 8, p. 440.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Nr. 1, p. 59 ; nr. 2, p. 126 ; nr. 3, p. 191 ; nr. 5, p. 305 ; nr. 6, p. 367 ; nr. 7, p. 429 ; nr. 9, p. 551 ; nr. 10, p. 615 ; nr. 11, p. 678 ; nr. 12, p. 734.

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Nr. 1, p. 56 ; nr. 2, p. 124 ; nr. 3, p. 189 ; nr. 4, p. 247 ; nr. 6, p. 364 ; nr. 7, p. 426 ; nr. 9, p. 540 ; nr. 10, p. 605 ; nr. 11, p. 675 ; nr. 12, p. 732.

RECENZII

Nr. 2, p. 123 ; nr. 5, p. 307 ; nr. 6, p. 366 ; nr. 8, p. 491 ; nr. 9, p. 543 ; nr. 10, p. 609 ; nr. 12, p. 736.

Acenaften, 4, 229
Acetaldehidă (polimerizare) 5, 298
Acetanilide (I.T.E.) 10, 615
Acetilenă (din hidrocarburi saturate) 10, 599
2-Acetilamino-1,3,4-tiodiazol-5-sulfonamida (metode de control) 10, 591—592
Acetat de mercur-benzen, 7, 376
Acetat de trifenil-staniu, 7, 376
Acetat de vinil (copolimerizare) 4, 204—206
Acetat de vinil (I.T.E.) 11, 678
Acetilaminofenol (para) 1, 49
Acid acetil salicilic (I.T.E.) 10, 615
Acid cianhidric (fabricare) 1, 12
Acid fenoxiacetic (fabricare) 3, 156—157
Acid fosforic liber (det. în superfosfaţi) 9, 527—528
Acid glutamic marcat (sinteza) 5, 278
Acid izosebacic, 7, 425
Acid *p*-aminosalicilic (derivaţi) 3, 171—173
Acid stearic (I.T.E.) 11, 678
Acid salicilic (identificare salol în) 4, 242
Acrilonitril (copolimerizare) 4, 204—206
Activitatea superficială (detergenţi) 2, 72
Aditiv lubrefiante (brevet U.R.S.S.) 6, 367
Adrenocromsemicarbazone (dozare polarografică) 8, 489
Alchilfenoli (eteri poliglicolici ai) 10, 569—575
Alcool polivinilic (fibre sintetice pe bază de) 1, 16—20
Aldehida butirică (I.T.E.) 10, 616
Aldrin (analiza bromometrică) 9, 533
Alfa-metilstiren (din izopropilbenzen) 8, 452—458
Alizarina S (în determinarea fotometrică a Al) 11, 664
Aluminiu (determinare fotometrică în soluţii de aluminat) 11, 664
Aluminat de sodiu (det. fotometrică a Al din) 11, 664
Amestec gazos (separare de componente brevet R.P.R.) 10, 608
2-Amino-5-mercapto-1,3,4-tiodiazol (brevet U.R.S.S.) 5, 308
Amperometrie (în controlul medicamentelor) 10, 593—596
Amoniac (automatizarea în industria) 11, 635
Analiza eficacităţii economice a investiţiilor în industria chimică, 9, 493—496
Analiza indirectă (interpretări noi) 11, 661
Anticorosivă (vulcanizarea straturilor de protecţie, brevet R.P.R.) 6, 366

Antidăunători (dezvoltarea în planul de şase ani) 8, 435
Antibiotice (probleme de coroziune) 4, 218–222
Antibiotice (deşeuri de la) 4, 212
Antimoniu (dozare colorimetrică în Si) 4, 240
Antimoniu (det. fotometrică) 9, 530–532
Anvelope (fabricare cu cauciuc sintetic butadien-stirenic) 7, 401–407
Apa oxigenată (I.T.E.) 1, 60
Apă oxigenată (I.T.E.) 2, 126
Aparate şi instalaţii speciale, discuţii asupra cursului, 4, 223–229
Argint (dozare gravimetrică) 1, 44–46
Arilaminoalchiltioeteri (sinteza) 6, 349
Arilaminoalchiltioeteri 8, 487
Argiloase (coagularea şi sedimentarea suspensiilor) 12, 722
Arseniaţi (dozare complexometrică) 5, 298
Aspecte generale privind coroziunea şi protecţia metalelor, 3, 129–137
ASS (alcooli superiori sulfataţi) 2, 71
Automatizarea (în industria NH_3) 11, 635
Aur (det. colorimetrică) 4, 237
Aureociclină (obţinerea complexului calcic de) 10, 582–584
Azbovinil, 4, 217
Azotaţi (dozare în ape şi mîluri) 4, 241
Azot (industria de în R.P.U.) 10, 599
Azouracil (dozarea derivaţilor de) 11, 671

Balanţă de precizie cu un singur taler, 9, 539
Bariu (dozare complexometrică) 2, 110–112
Bauxită (analiză) 2, 67
Bazalt topit (plăci) 4, 214
Baza de roşu rezistent RL (obţinere) 6, 325–329
Bentonita organofilă, 10, 604
Benzină (separarea metilciclopentanului) 11, 642
Benzoilarea naftalenului, 4, 206–207
Beriliu (dozare radiometrică) 5, 291
Beriliu (det. cu acid cinamic) 8, 485
Beta-amino-aminoacetone (sinteza) 6, 349
Beta-naftolul (I.T.E.) 5, 305
Betonul antiacid, 4, 215
Biciclo 2-2,1-heptadiena-2,5 (sinteza) 8, 446–451
Bismut (det. minereuri şi reziduuri) 4, 239
Bismut (dozare complexometrică) 2, 115
Bismut (dozare) 5, 292
Bismut (det. colorimetrică) 6, 348–349
Bismut (dozare colorimetrică) 6, 341–343
Biuret (sinteza din uree) 6, 332–334
Bor (dozare în oţeluri) 4, 240
Brestan (acetat de trifenil-staniu) 7, 576
Bromometrică (analiză Aldrin) 9, 533
Bromtetraciclina (dozare) 2, 113–114

Cadmiu (dozare volumetrică) 6, 334–336
Cadmiu (det. prez. Al şi Pb) 10, 587–588
Cadre (rolul inginerilor în calificare) 6, 311–312
Calciu (microdozare colorimetrică) 6, 343–345
Calculator electric pentru evaluarea spectrogramelor de emisie, 9, 538
Capacitatea de schimb (cationiţi) 6, 318–324
Carbonat bazic de magneziu (condiţii de precipitare) 4, 201
Carbura de siliciu (brevet U.R.S.S.) 10, 608
Cationiţi (capacitate de schimb) 6, 318–324
Cationit chelatic (selectiv pentru metale grele) 7, 408–409
Cauciuc butilic, 8, 443–444
Cauciuc izoprenic, 8, 445
Cauciuc sintetic butadien-stirenic rece şi moale, 7, 401
Cauciuc sintetic (dezvoltarea în planul de 6 ani) 8, 438
Cauciuc sintetic (dezvoltarea industriei) 8, 442–446
Cenuşi de pirită (valorificare complexă) 9, 540
Clincher aluminos, 2, 67–70
1-Clor-2,4-dinitro-naftalină, 7, 375
6-Clor-7-sulfamido-3,4-dihidro-1,2,4-benzotiodiazin-1,1-dioxid (dozare spectrofotometrică) 5, 296
Clor amestec cu HCl (separare cromatografică) 8, 478–490
Clorhidrat de papaverină (determinare) 7, 411–413
Clortetraciclină (obţinerea complexului calcic) 10, 582–584
Clortetraciclină (dozare) 2, 113–114
Clorurarea hidrocarburilor (sub influenţa radiaţiilor) 5, 257
Clorura de mercur-benzen, 7, 376
Cobalt (det. colorimetrică) 4, 239
Cobalt (obţinerea electrolitică a hidroxidului) 11, 647
Cobalt (det. colorimetrică) 12, 712
Coeficient de etanşare (instalaţii vid) 2, 78
Coloane schimbătoare de ioni (calcul) 2, 109–110
Coloranţi, Reliton, Relitazol, Relacid, 1, 21–23
Complexometrice (dozări bariu şi sulfaţi) 2, 110–112
Congresul de chimie macromoleculară de la Moscova (tehnica nouă) 11, 621
Contergan (produşi secundari la sinteza) 12, 723
Consideratii termodinamice asupra reducerii $TiCl_4$, 5, 249–254
Condiţii de exploatare (utilaj chimic) 3, 168
Consumuri specifice industria chimică 4, 193–196
Copolimerizare prin grefare (sub acţiunea rad. ionizante) 5, 276
Copolimerizarea sistemului ternar: acetat de vinil-acrilonitril-stiren, 4, 204–206
Coroziunea (aspecte generale ale protecţiei metalelor) 3, 129–137
Coroziunea electrochimică, 3, 130–132
Coroziunea şi combaterea ei (Consfătuire ASIT) 3, 182–185
Coroziunea intercristalină (det. adîncimii) brevet U.R.S.S., 10, 609
Cromatografie (separare clor şi HCl) 8, 478–482
Cromatografie pe hîrtie (difenil hidantonina, luminal) 9, 534
Cromatografie pe hîrtie (Detigon) 12, 722
Cromatografie de gaze (în studiul catalizator) 3, 151–155
Cromul (det. sol. apoase) 4, 230–231
Cromatografia (în analiza maselor plastice) 1, 39

Dederon (dezvoltare în R.D.G.) 10, 576
Dedurizări (pe Wofatit F) 2, 109
Dehidrogenare catalitică (izopropilbenzen) 8, 452–458
Derivaţi nitro-amino-aromatici (echipament de protecţie) 11, 667
Dezalcalinizări (pe Wofatit AZ) 2, 110
Deşeuri de la fabricarea antibioticelor, 4, 212
Deşeuri industriale (folosire pentru microelemente) 4, 208–213
Detigon (dozare cromatografică) 12, 722
Dezvoltarea industriei chimice în R.P.R., 1, 1–2
Dezvoltarea industriei de fibre sintetice în R.P.R., 1, 3–4
Dezvoltarea industriei chimice în planul de şase ani, 8, 433–439
Detergenţi amfoteri (cu proprietăţi bactericide) 10, 603
Detergenţi (proprietăţi coloidale) 2, 71–77
Detergenţă (al III-lea Congres de) 10, 597
Diabaz (plăci) 4, 214
Dibenzotiofen (derivaţi de) 6, 351
Dibutilnaftalinsulfonat de sodiu, 2, 71
Difenilamina (dozare fotometrică) 6, 346
Difenilhidantoina (dozare cromatografică) 9, 534
3,5-dihidroxi-1,2,4-triazina (derivaţi) 9, 533
2,2-Dimetil-butan (separare din gazoline) 6, 313–318
Dimetil-tereftalat (nou procedeu) 1, 5–7
2,4-Dinitro-fenil-tiocianat, 7, 375
Directivele Congresului al III-lea (activitatea de proiectare) 11, 630
Disulfamida metacloranilinei (dozare) 5, 297
Ditiocarbamaţi (fungicizi) 7, 376
Ditiocarbamici (analiza compuşilor) 6, 338–341
Documentarea (în sjrijinul dezvoltării ind. chimice) 12, 708
Dodecilcrezoli (oxietilat) 10, 574–575
Dolomite indigene (pentru oxid de magneziu) 4, 198–204
Dozare spectrală impurităţi şi (pentru semiconductoare) 4, 240
Drojdie de bere (extract) 7, 420
Diuramid (metode de control) 10, 591–592

Economic (învăţămînt postuniversitar) 4, 197–198
Echipament de protecţie (în industria derivaţilor nitro-amino-aromatici) 11, 667
Eficienţa îngrăşămintelor fosfatice, 2, 97–100
Esterii PAS-ului (etilic şi metilic) 3, 172
Eteri poliglicolici ai achilfenolilor, 10, 569–575
Europren, 7, 405
Expoziţia U.R.S.S. – Bucureşti 1960, 9, 537–538

Faolit (aplicaţiuni) 4, 217
Farzate (etilen-bis-ditiocarbamat de Na) 7, 377
Fenacetina (dozarea amperometrică) 10, 593–596
1-fenil-1-o-clor-fenil-3-dimetil-amino-propanol (dozare) 12, 722
Fenilbutazona (contribuţii la dozare) 12, 715
Fenotiazina (dozarea difenilaminei) 6, 346
Fenoxatiină (derivaţi de) 6, 351
Fibre chimice (dezvoltarea în R.D.G.) 10, 576–577
Fibre de CPV, fibre Lanon, fibre poliacrilonitrilice (în R.D.G.) 10, 576–577
Fibre sintetice (vopsire) 1, 20–25
Fibre sintetice (valoare şi domenii de utilizare) 1, 26–33
Fibre sintetice pe bază de alcool polivinilic, 1, 16–20
Fibre sintetice polinitrilacrilice (uzina de) 1, 8–16
Fibre sintetice (dezvoltarea în R.P.R.) 1, 3–4
Fier şi mangan (det. polarografică) 8, 483–485
Fire şi fibre chimice (dezvoltarea în planul de şase ani) 8, 438
Fitină (dozarea fosforului organic) 7, 421
Fluidizare cvasi-omogenă, 5, 296
Fluidizarea (cu gaze a unui strat de particule solide) 12, 691
Fluidizarea (procesului de amestecare) 12, 721
Fluoruri (gaze cu valorificare) 2, 92–93
Fonduri de investiţii (buna utilizare a) 10, 578–581
Fosfor (dozare P_2O_5) 7, 416–417
Fosfor (stare de mobilitate în solurile dobrogene) 2, 85–88
Fotometru cu flacără (det. elemente minore) 9, 527–528
Fungicide organice (înlocuitoare de $CuSO_4$) 7, 375–380
Fungicidina (dozare colorimetrică) 4, 419

Galiu (dozare microcantităţi) 4, 238
Gaze de fluoruri (valorificare) 2, 92–93
Gazoline (separare componenţi) 6, 313–318
Gel de silice (valorificarea gazelor cu SiF_4) 10, 585–587
Geluri de alchidali (modificaţi) 6, 329–332
Germaniu (dozare colorimetrică cu fenil fluorură) (dozare polarografică) 4, 237
Germerina (dozare) 9, 533
Germerina (dozare cromatografică) 2, 114

n-Hexan-metilciclopentan-benzen (echilibrul amestecului) 11, 642
n-Hexan-benzen (echilibrul lichid-vapori al amestecurilor) 12, 705

Hexaclorciclohexan (izomerii inactivi, valorificare) 8, 458–463
Hexaclorciclohexan (dozare în infraroşu, izomeri) 4, 232–235
Hexammina de cobalt (marcată) 5, 291
Hidrazone, 3, 173
Hidrazida acidului *p*-aminosalicilic, 3, 172
Hidroclorotiazid, Hidrodiuril (dozare) 5, 296
Hidrofobizare roci (cu complecşi stearato-cromici) 12, 722
Hidrogen sulfurat (detecţie) 12,
Hidroxid de cobalt (obţinere electrolitică) 11, 647
Hidroxilamina, 2, 127
Hidrura de litiu, 8, 466
Hipocloritul de calciu, 2, 126

Ierbicid 2,4-D (fabricare) 3, 155–158
Indicatori (determinarea intervalului de viraj) 11, 658
Imida acidului ftaloil-glutamic (produşi secundari la sinteza) 12, 723
Îngrăşăminte de azot (în planul 1960–1965) 7, 373–374
Îngrăşământ complex NP cu microîngrăşăminte, 2, 88–90
Îngrăşăminte chimice (dezvoltarea în planul de şase ani) 8, 434
Îngrăşăminte cu bor, 4, 208
Îngrăşăminte cu cobalt, 4, 211
Îngrăşăminte cu cupru, 4, 209
Îngrăşăminte cu fosfor : în R.P.R. 2, 84–85 ; eficienţa 2, 97–100 ; rolul mecanizării şi automatizării, 2, 101–102 ; folosirea la G.A.S.-uri, 2, 105–107
Îngrăşăminte cu mangan, 4, 209
Îngrăşăminte cu magneziu, 4, 211
Îngrăşăminte mixte, 2, 103–105
Indiu (dozare polarografică) 4, 238
Infraroşu (dozare izomeri HCH) 4, 232–235
Ingineri (rolul în calificarea cadrelor) 6, 311–312
Instalaţii de vid neetanşe (calcul) 2, 78–83
Integrator hidraulic, 7, 417–419
Insuflător demontabil (substanţe pulverulente) brevet U.R.S.S. 10, 609
Învăţământ economic post-universitar, 4, 197–198
Învăţământ chimic (un veac) 12, 687
Investiţii (buna utilizare a fondurilor de) 10, 578–581
Investiţii (analiza eficacităţii economice) 9, 493–496
Iodul (I.T.E.) 1, 59
Iod (det. în apă) 4, 241
Iradierea polimerilor 5, 259
Isoverin (doc.) 4, 245
Izomer gamma HCH (obţinere) 8, 486
Izomeri inactivi ai HCH (valorificare) 8, 458–463
Izopren (din izobutilenă) 9, 535
Izopropilbenzen (dehidrogenare catalitică) 8, 452–458
Izotopul radioactiv 110 Ag (tratări radiometrice) 5, 288
Izotopi radioactivi (folosire în industria chimică) 5, 255–261 ; aplicare în cercetarea chimică, 5, 266–270
Izotopi radioactivi (preparare în R.P.R.) 5, 261–266

Kuralon (proprietăţi) 1, 19

Lactat de sodiu (obţinere) 1, 47–48
Lanon (fibre, în R.D.G.) 10, 577
Legi ale solubilizării şi analiza solului 9, 515–520
Litarga (I.T.E.) 7, 430
Litiu (det. fotometru cu flacără) 4, 236
Luminal (dozare cromatografică) 9, 534

Macromolecule (tehnica nouă în domeniul) 11, 621
Mangan şi fier (det. polarografică) 8, 483–485
Manometru de ionizare (brevet U.R.S.S.) 10, 608
Mase plastice (industria în planul de şase ani) 10, 557–562
Mase plastice (dezvoltarea în planul de şase ani) 8, 437
Masini şi utilaje pentru industria chimică (consfătuirea ASIT) 2, 120–123
Măsurători cu izotopi radioactivi (în industria chimică) 5, 283–287
Măsurători radiometrice, 5, 255
Mată plumbo-cuproasă (microscopic) 9, 500
Mătasea artificială, mătasea cord (dezvoltarea în R.D.G.) 10, 576
Maturizare rapidă superfosfat, 2, 91
Medicamente (dozări amperometrice) 10, 593–596
Mercur (det. în roci şi soluri) 4, 239
Merfazin (clorura de mercur-benzen) 7, 376
Metanul (oxidare la temp. joase) 7, 391–400
Metilciclopentan (separare din benzină prin rectificare) 11, 642
Metilizobutilcetona, 2, 128
Metilizobutilcetona (I.T.E.) 3, 191
Microelemente (din deşeuri industriale) 4, 208–213
Minereuri complexe (analiza polarografică) 10, 589–591
Molibden (determinare) 7, 415–416
Molibden ca microelement, 4, 210
Mucovit B_{12} (brevet U.R.S.S.) 5, 308

Naftalen (benzoilare) 4, 206–207
Naftalina (I.T.E.) 3, 192
Naftalina (I.T.E.) 5, 305
Necal, 2, 71
Negrul de fum (I.T.E.) 9, 551–552
Nichel (det. volumetrică) 7, 413–414
Niobiu (det. chimică şi polarografică) 4, 239
Nistatina (dozare colorimetrică) 7, 419
Nitraţi (determinare în apă) 3, 174–175
Nitrilul acrilic (fabricare) 1, 12
Nitrilul acrilic (I.T.E.) 3, 191–192
5-Nitro-2-amino-toluen (obţinere) 6, 325–329
Nitrobenzen (I.T.E.) 6, 368
Nitroceluloza (I.T.E.) 6, 367–368
Nitroderivaţi ai tri- şi tetraclorbenzen, 8, 461
Nitroparafinele (I.T.E.) 5, 306
Nomenclator (proiect) :
  Îngrăşăminte cu azot, 6, 356
  Îngrăşăminte cu azot lichide, 6, 356
  Îngrăşăminte complexe, 6, 357
  Îngrăşăminte cu fosfor, 6, 357
  Îngrăşăminte cu potasiu, 6, 358
Norbornadiena (sinteza) 8, 446–451
Novazin (dozare fotometrică) 6, 346

Octaclorciclopenten (aditiv lubrefianţi) 6, 367
i-Octil fenol (condensat) cu 34 mol. oxid de etilenă) 10, 571
OF 34 (produs tensioactiv) 10, 570–571
Orthocide 50 (*N*-triclormetil-tio-tetrahidroftalimida) 7, 378
Orto-toluidină (acilare) 6, 326
8-Oxichinolină (în microdozarea Ca) 6, 343–345
Oxiclorura de fosfor (I.T.E.) 7, 429
Oxidarea hidrocarburilor (sensibilizare fotochimică cu Hg) 7, 391–392
Oxidarea metanului la temperaturi joase, 7, 391–400
Oxidarea parafinelor (cu radiaţii ionizante) 5, 270–275
Oxid de magneziu (din dolomite indigene) 4, 198–204
Oxidul de calciu (I.T.E.) 7, 430
Oxidul de zinc (I.T.E.) 7, 429
Oxietilarea (alchilfenoli) 10, 570
α-Oxiprogesteron (antispumaţi la fabricare) brevet U.R.S.S., 6, 367
Ozonul ca iniţiator (oxidarea hidrocarburilor) 7, 392–

Panadol (dozare) 1, 49
Para-acetil-amino-fenol (dozare) 1, 49
Paration (determinare prin hidroliză alcalină) 2, 116
Penetrol Bx, 2, 71
Pentoxid de fosfor (dozare colorimetrică) 7, 416–417
Permeabilitatea rocilor (reducere prin hidrofobizare) 12, 722
Pestox (analiză) 3, 175–177
Petrochimie (dezvoltarea în planul de şase ani) 8, 436
Piramidon (dozare) 6, 347
Piperazina (det. volumetrică) 12, 714
Plăci antiacide, 4, 214
Planul de 6 ani (dezvoltarea industriei chimice) 8, 433–439
Planul de 6 ani (perspectivele ind. de mase plastice) 10, 557–562
Platina (det. microgravimetrică) 1, 56
Plumb (dozare gravimetrică) 4, 242
Plumb (dozare colorimetrică) 6, 348–345
Plumb (studiul microscopic al zgurilor) 9, 497–504
Plumb (dozare în Zn) 3, 181
Polarografie (la analiza minereurilor complexe) 10, 589–591
Polarografie (recenzie) 10, 609
Poliacrilonitrilice (fibre în R.D.G.) 10, 577
Policrolfenoli (în izomeri inactivi HCH) 8, 461
Polietilena sulfoclorurată, 3, 148–151
Polietilenă (sinterizare pulberi de) 11, 653
Polimerizare stereospecifică, 1, 35
Polimerizare stereospecifică, 9, 520–526
Polimeri izotactici ai monomerilor vinilici cu substituenţi heterocicli, 9, 520–526
Polinitrilacrilul (fabricare) 1, 13
Polipropilena izotactică, 1, 36
Polipropilena pentru fibre, 1, 34–39
Post-universitar (învăţământul economic) 4, 197–198
Produşi neionogeni (din clasa eterilor poliglicolici) 10, 569–575
Proiectarea utilajului chimic, 3, 159–162
Proiectare (activitatea conform Directivelor Congresului al III-lea) 11, 630
Protecţia metalelor contra coroziunii, 3, 129–137
Protecţia împotriva coroziunii (la uzinele Năvodari) 4, 213

Radiaţiile ionizante (la oxidarea parafinelor) 5, 270–275
Radioizotopii în agricultură, 4, 212
Radiometrice (măsurători) 5, 255
Rafinarea zincului pe cale termică, 9, 505
Răşini schimbătoare de ioni (în ind. chimică în R.P.U.) 10, 600
Reducerea consumurilor specifice în ind. chimică, 4, 193–196
Reglarea automată (la uzinele de sodă calcinată) 10, 563–568
Relacid coloranţi, 1, 28
Reliton, Relitazol (coloranţi) 1, 21–22
Reologice (proprietăţi la detergenţi) 2, 74
Reversibilitatea gelurilor de achidali, 6, 329–332
Rezerpina (dozare) 3, 180
Ridicarea nivelului tehnic al producţiei, 8, 440–441
Rolan (uzina de) 1, 8–16
Rolul inginerilor în calificarea cadrelor, 6, 311–312
Romalchid I 50, 6, 330
Romalchid RD 65, 6, 331
Roşu (bază de roşu RL) 6, 325–329
R.P.U. (industria de azot) (folosirea răşinii schimbătoare de ioni) 10, 599–600

Salol (identificare în ac. salicilic) 4, 242
Sarcinile chimiei analitice în planul de perspectivă, 7, 381–384
Sarcolizina (anticancerigen) 10, 604
Săruri alcaline organice (dozare) 6, 347

Scandiu (dozare gravimetrică) 6, 336–337
Schimbătoare de ioni (calcul coloane) 2, 109
Schimbători de ioni (separare Be şi Al) 4, 239
Selectivitatea catalizatorilor (în deshidrogenare) 8, 452–458
Semiconductoare (dozarea impurităţilor din Si) (dozarea antimoniului) 4, 240
Siliciu pur (din silani) 8, 468–476
Siliciu pur (pentru semiconductoare) 8, 464–467
Sinteze de medicamente (cu atomi marcaţi) 5, 276–282
Sodă calcinată (reglare automată) 10, 563–568
Sodă caustică anhidră, 12, 694
Sodă grea, 3, 144–147
Sol (legi ale solubilităţii şi analiza) 9, 515–520
Spectrograme de emisie (calculator electric pentru) 9, 533
Stiren (copolimerizare) 4, 204–206
Stearato-cromici (complecşi pentru hidrofobizare) 12, 722
Strat fluidizat (transferul de căldură sau de materie) 3, 137–141
Stronţiu (dozare în calcare şi baritime) 4, 239
Studiul catalizatorilor (prin cromatografie de gaze) 3, 151–155
Strat fluidizat (det. coeficientului de transfer în) 11, 671
Sulf (analiza preparate dispersabile) 2, 115
Sulfamide (dozare nitritometrică) 7, 422
p-Sulfonamido-chinoxalină (dozare polarografică) 11, 671
Superfosfat (neutralizare pentru granulare) 8, 476–478
Superfosfat : maturizare rapidă, 2, 91 ; granulat la Uz. Petru Poni, 2, 93–94 ; calitatea materiei prime, 2, 94–96 ; control analitic în fabricaţie, 2, 102–103
Suprafeţe metalice (acoperire cu polietilenă) 11, 653
Supersil (gel silicic) 10, 586
Suspensii argiloase (coagulare şi sedimentare) 12, 722

Tăbăcării (det. cromului din soluţii) 4, 230–231
Tantal şi niobiu (det. minereuri) 4, 238
Tehnica nouă în domeniul macromoleculelor, 11, 621
Teofilina (dozare) 7, 420
Tetracilina, 2, 107–108
Tetraclorura de titan (reducere) 5, 249–254
Tetrafluorura de siliciu (valorificarea gazelor cu) 10, 584–587
Tetrahidrotriazinona (derivaţi pentru finisarea neşifonabilă) 4, 244
Tiantren (derivat de) 6, 351
Tiodin (Nitrit) 7, 375
Tiosulfat de sodiu (din deşeuri sulfitice) 7, 409–411
Tipizarea şi standardizarea utilajului chimic, 3, 162–163
Tiram, Tiraldin, disulfură de tetrametil-tiuram, 7, 378
Titan (compuşi organometalici) 10, 601
Titan metalic (obţinere electrolitică) 7, 384–390
Titrări radiometrice, 5, 288
Toluidina (ortoacilare) 6, 326
Toriu (titrări volumetrice) 4, 236
Transferul de căldură sau de materie dintre particule şi fluid în strat fluidizat, 3, 137–143
Transfer de căldură (det. coeficientul de) 11, 671
Trasori în fabricaţie superfosfatică, 5, 283
N-Triclormetil-tio-ftalmida (fungicid) 7, 379
Triclorsilan (preparare şi purificare) 8, 469
Trietoxisilan (preparare şi purificare) 8, 472

Ultrasunet (efecte chimice) 5, 293–296
Universitatea Iaşi (un veac învăţământ) 12, 687
Uracil (derivaţi de, dozare) 11, 672
Uraniu (dozare cu H_2O_2) 4, 236
Uraniu (determinări analitice) 8, 487
Uree (sinteza biuretului din) 6, 332–334
Utilaj chimic (proiectare şi tipizare) 3, 159–171
Utilaj chimic şi condiţiile de exploatare, 2, 167
Utilaj chimic (reglare automată la sodă calcinată) 10, 563–568

Valorificarea complexă (cenuşii de pirite) 9, 540
Vanadiu (det. colorimetrică) 1, 49
Veratensina (dozare) 9, 533
Verdasan (fungicide) (acetat de mercur-benzen) 7, 376
Vid (calculul instalaţiilor neetanşe) 2, 78–83
Vinilcarbazolul (polimerizare) 9, 520–526
Viniplast (protejare cu) 4, 216
Vitamina B_{12} (extracţie) 8, 488
Vitamina D_3 marcată (sinteza) 5, 278–280
Vopsirea fibrelor sintetice, 1, 20–25
Vulcanizare (straturi de protecţie anticorosivă) (brevet R.P.R.) 10, 608
Vulcanizarea straturilor de protecţie anticorosivă (brevet R.P.R.) 6, 366

Wofatite, 2, 109

Zahăr (materie primă pentru detergenţi) 10, 598
Zguri de la topirea Pb (studiu microscopic) 9, 497–504
Zinc (det. prez. Cr) 10, 596
Zincul ca microelement, 4, 210
Zinc de puritate avansată, 9, 504–509
Zineb (etilen-bis-ditiocarbamat de Zn) 7, 377
Ziram (dimetil-ditiocarbamat de Zn) 7, 377
Zirconiu metalic (obţinere electrolitică) 9, 509–514

INDICI TEHNICO-ECONOMICI (I.T.E.)

Nr. 1 : Iodul ; hipocloritul de sodiu
Nr. 2 : Apa oxigenată ; hipocloritul de calciu ; hidroxilamina
Nr. 3 : Metilizobutilcetona ; nitrilul acrilic ; naftalina
Nr. 5 : Beta-naftolul ; nitroparafinele
Nr. 6 : Nitroceluloza ; nitrobenzenul
Nr. 7 : Oxidul de zinc ; oxiclorura de fosfor ; oxidul de calciu ; oxidul de plumb (litarga)
Nr. 9 : Negrul de fum C ; negrul de fum furnal ; negrul de fum de disociere
Nr. 10 : Acetanilida ; acid acetilsalicilic ; aldehidă butirică
Nr. 11 : Acetatul de vinil, acidul stearic
Nr. 12 : Arilalchilsulfonaţi ; bioxidul de titan

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE

1, 56–58 ; 2, 124–125 ; 3, 189–190 ; 4, 247–248 ; 6, 364–367 ; 7, 426–428 ; 9, 540–542 ; 10, 605–607 ; 11, 675 ; 12, 732
R.P. Albania : 3, 189
R.P. Bulgaria : 2, 125 ; 3, 189 ; 6, 353 şi 365 ; 11, 676
R.S. Cehoslovacă : 2, 125 ; 3, 189 ; 10, 607
R.P. Chineză : 1, 58 ; 3, 190 ; 6, 365
R.P.D. Coreeană : 3, 189 ; 10, 607 ; 12, 733
R.D.G. : 1, 57 ; 3, 178 ; 6, 353–354 ; 7, 427 ; 11, 676 ; 12, 733
R.P. Mongolă : 10, 606
R.P. Polonă : 2, 125 ; 3, 189 ; 6, 352–353 ; 6, 365 ; 7, 427 ; 10, 606 ; 11, 676 ; 12, 733
U.R.S.S. : 1, 56 ; 2, 124 ; 3, 189 ; 4, 247 ; 6, 352, 364 ; 7, 426 ; 9, 537 şi 540–542 ; 10, 605 ; 11, 675 ; 12, 732
R.P. Ungară : 2, 125 ; 3, 189 ; 6, 365 ; 7, 428 ; 10, 606 ; 11, 675
R.D. Vietnam : 10, 606 ; 11, 677

RECENZII

L. P. Zalucaev : Sinteza şi reacţiile alfa-nitro-cetonelor, 2, 123
H. Kühl : Chimia cimenturilor 5, 307
I. M. Hais şi K. Macek : Cromatografia pe hîrtie 5, 308
St. Anastasiu si E. Jelescu : Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă 6, 366
C. D. Neniţescu : Chimie organică 8, 491
I. V. Nicolescu, V. Ababi, C. Kulcsar : Tehnologie chimico-generală 8, 492
S. Benari : Fabricarea şi folosirea îngrăşămintelor lichide 8, 492
Em. Bratu : Operaţii şi utilaje în ind. chimică 9, 543
Petrol şi gaze 9, 546
Industria alimentară 9, 547
A. P. Rutkov : Chimie coloidală 9, 548
P. Manu şi T. Niculescu : Radiaţiile ionizante în igiena muncii 9, 548
I. P. Kisleakov : Metalurgia metalelor rare 9, 549
V. M. Berezovschi : Chimia vitaminelor 9, 549
M. Ferles şi J. Jizba : Chimia piridinei 9, 550
B. I. Bondarenko : Instalaţii de cracare catalitică, 10, 609
I. Heyrovsky şi J. Kuta : Tratat de polarografie 10, 609
Revista Construcţiilor şi a materialelor de construcţii 10, 610
I. V. Nicolescu şi V. Mitrofanovici : O industrie nouă : petrochimia 10, 613

Nr. 1. Nomograma pentru determinarea NH_4^+ în soluţii de sulfit şi bisulfit de amoniu
Nr. 2. Nomograma pentru calculul capacităţii de tăiere a ajutajelor pentru reglarea gazelor
Nr. 3. Nomograma pentru determinarea diametrelor conductelor la instalaţiile ca purtător de căldură
Nr. 4. Nomograma pentru determinarea cantităţilor mici de oxid de azot din gaze
Nr. 5. Nomograma pentru transformarea % molare în % greutate şi invers la un amestec de gaze
Nr. 6. Nomograma pentru transformarea valorilor turaţiei unei centrifuge
Nr. 7. Nomograma pentru reducerea volumului de gaz la condiţiile normale
Nr. 8. Nomograma pentru determinarea viscozităţii citorva lichide în funcţie de temperatură
Nr. 9. Nomograma corecţiei greutăţii specifice a soluţiilor de amoniac
Nr. 10. Nomograma pentru relaţia între greutatea specifică, normalitatea şi viscozitatea soluţiilor
Nr. 11. Nomograma reticulară a lui E. Weber, pentru determinarea continutului în alcool şi camfor al spirtului camforat
Nr. 12. Nomograma pentru calculul analizelor acidului clorosulfonic

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățămîntului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective, cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 13.07.30.

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

„UZINELE CHIMICE TURDA"

CAL. ARMATA ROȘIE Nr.18.- TEL. 503-505

Vă pot oferi:

— C.P.V. suspensie de la greutatea moleculară joasă pînă la cea înaltă cu prelucrabilitate simplă pentru toate scopurile;
— C.P.V. suspensie dielectric pentru izolații sau acoperiri de cabluri cu proprietăți dielectrice ridicate;
— C.P.V. emulsie pentru prepararea plastisolilor cu întrebuințări la acoperiri de textile;
— C.P.V. emulsie de greutate moleculară joasă, mijlocie sau înaltă, pentru toate utilizările.

Extinctio meter

Noul spectrofotometru ieftin pentru determinări de serie

Deservire foarte simplă și rapidă
Citire directă
Precizie avansată
Prin numeroase dispozitive suplimentare, livrabile separat, aparatul devine universal

La cerere se poate obține o descriere detaliată!

EXPORT

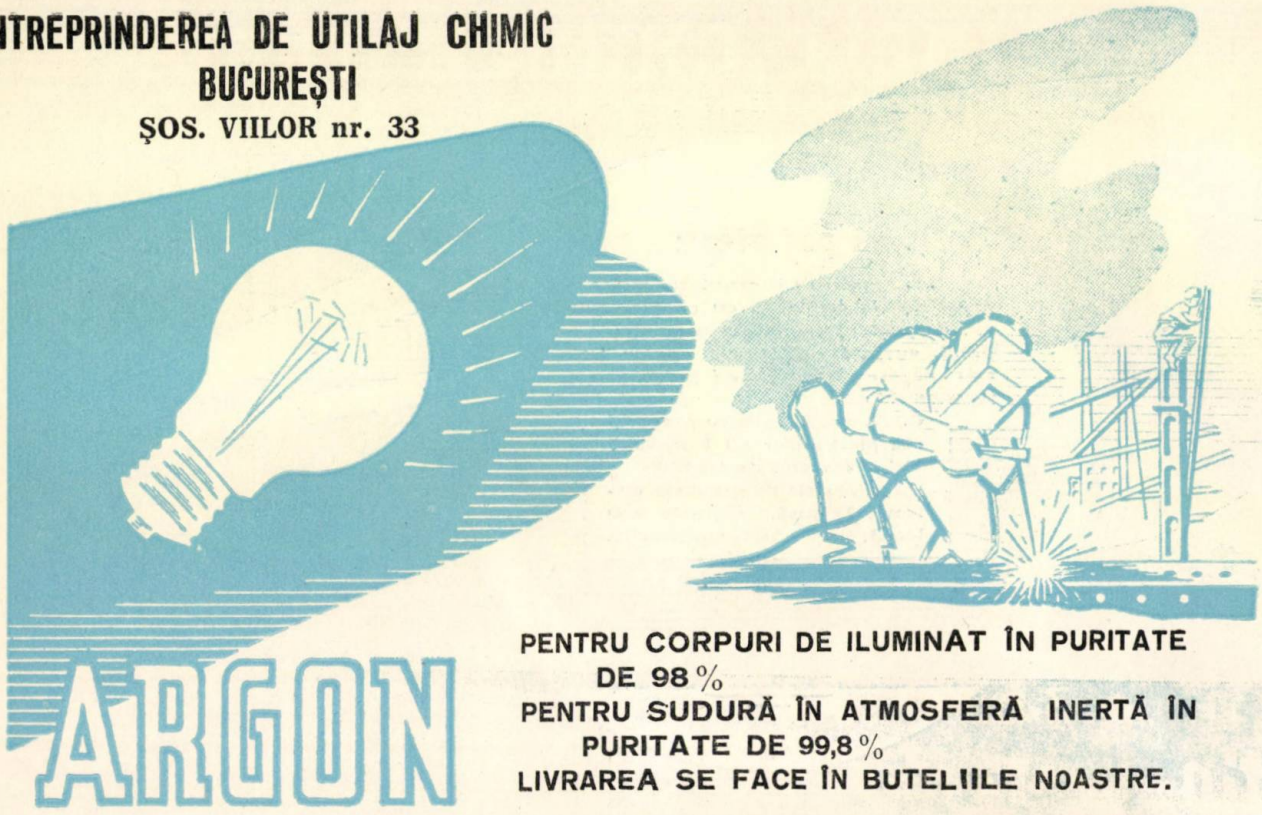
INTREPRINDERE UNGARĂ
DE COMERȚ EXTERIOR
PENTRU PRODUSELE INDUSTRIEI
DE INSTRUMENTE

METRIMPEX
BUDAPEST

METRIMPEX

ADRESA POȘTALĂ: BUDAPESTA 62, CĂSUȚA POȘTALĂ 202, UNGARIA — ADRESA TELEGRAFICĂ: INSTRUMENT BUDAPEST

INTREPRINDEREA DE UTILAJ CHIMIC
BUCUREȘTI
ȘOS. VIILOR nr. 33

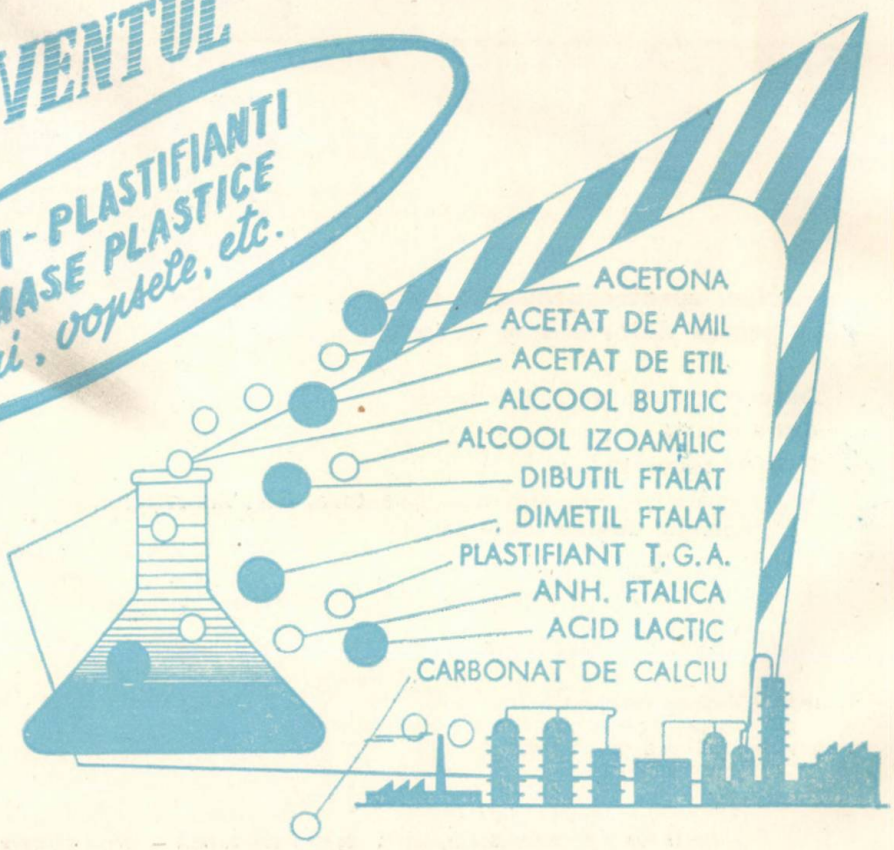


ARGON

PENTRU CORPURI DE ILUMINAT ÎN PURITATE DE 98 %
PENTRU SUDURĂ ÎN ATMOSFERĂ INERTĂ ÎN PURITATE DE 99,8 %
LIVRAREA SE FACE ÎN BUTELIILE NOASTRE.

La I.I.S. SOLVENTUL

SOLVENTI - PLASTIFIANTI
PENTRU MASE PLASTICE
Lacuri, vopsele, etc.

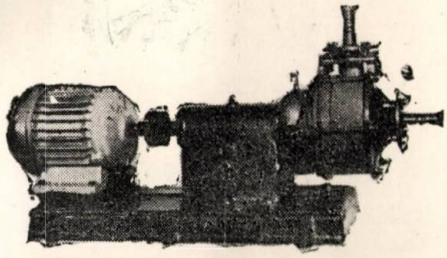


LA CERERE PUTEM FABRICA:
DIETIL FTALAT
2 E.H. FTALAT
TRIACETINA
ACETINA

I.I.S. Solventul Spl. Titulescu Nr. 31 Timișoara

I.I.S.
ANTICOROZIV
BUCUREȘTI

LIVREAZĂ LA CERERE:

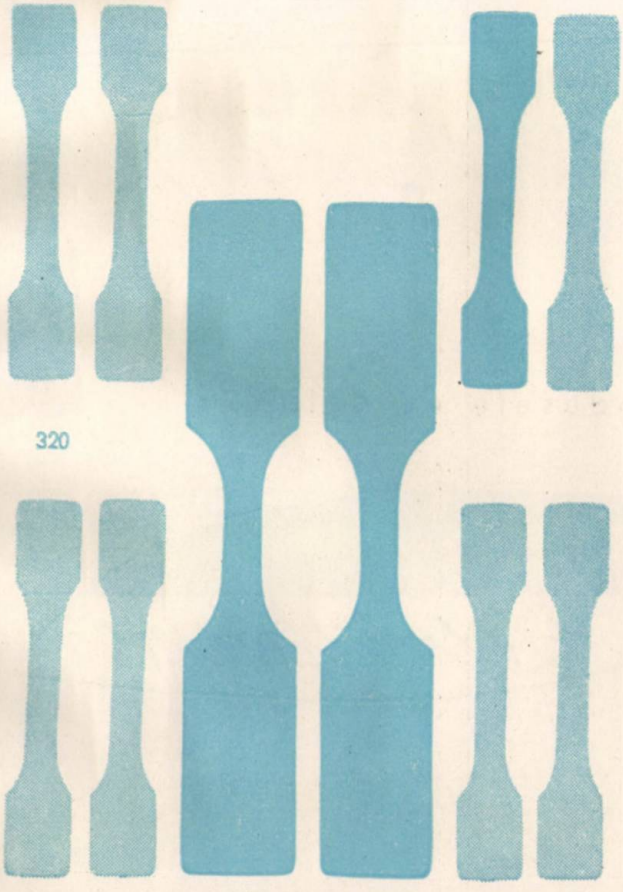


Pompe centrifugale din grafal
Schimbătoare de căldură din grafal
Ventile cauciucate
Ventile C.P.V., conducte etc.
rezistente în medii puternic corosive.

Execută, de asemenea, protecții prin
cauciucare
bachelitare
placare cu C.P.V., polietilenă
precum și pardoseli din material plastic.

Se pot executa după proiectele beneficiarilor instalații care lucrează în medii corosive.

I.I.S. „ANTICOROZIV" București
ȘOS. VITAN Nr. 112 — RAIONUL TUDOR VLADIMIRESCU — TEL. 21.75.88



320

MW

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL-CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN-WESTDEUTSCHLAND

Intre ieri și astăzi

s-au petrecut peste tot schimbări.
Dacă într-o anumită epocă, cismele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent încălțămintea ușoară, elegantă și frumoasă ne ușurează voiajul. Și aici, chimia este un auxiliar prețios, care favorizează satisfacerea exigențelor omului modern. Produsele speciale, ca :

Pepsizym, Falipol, Satilan

acționează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor și permit realizarea efectelor dorite.

Specialiștii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE
Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT
DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Nou
ca idee
Nou
ca execuţie
Nou
ca format

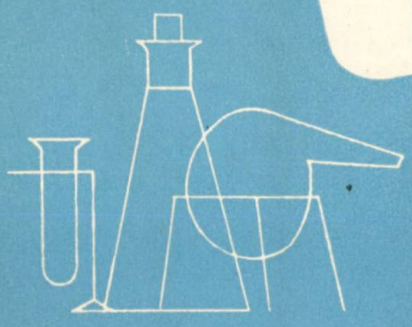
Cele 10 caracteristici principale ale aparatului **PENTI:**

- Greutate redusă — numai 230 g
- Cutie metalică eloxată auriu
- Obiectiv de mare capacitate 1:3,5/30 mm
- Vizor îngropat
- Reglare rapidă şi practică prin clapă de film
- Protejare contra expunerii suprapuse
- Sistem comod de introducere a filmului
- Contor de clişee
- Formatul negativului 18×24 mm, deci 24 clişee pe un rulou.

VEB KAMERA- UND KINOWERKE DRESDEN

LIVREAZĂ:

- **Amoniac anhidru şi soluţie 25%**
- **Acid azotic 98%**
- **Azotat de amoniu**
- **Uree**
- **Acid sulfuric tehnic, oleum 20% şi acid sulfuric de acumulatori**
- **Nitroceluloză pentru lacuri**
- **Ampora — material poros pentru izolări acustice şi termice**
- **Clei „Urelit“** } adezivi sintetici pentru panele, placaje si plăci aglomerate din lemn
- **Clei „Urefor“** }



COMBINATUL CHIMIC „I.V. STALIN“

ORAŞUL VICTORIA

INTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT

MIKROTITRATOR

Tehnica diluării cu ajutorul inelelor spiralate prin procedeul MIKROTITRATOR simplifică şi accelerează titrarea serologică, furnizînd chiar în cazul unor cantităţi extrem de mici de reactiv rezultate foarte precise.

Noua micrometodă este atît de simplă, încît cu puţină experienţă şi utilizînd 6 inele şi 6 tipuri de substanţe se pot realiza concomitent diluările respective. Un avantaj deosebit îl constituie faptul că prin utilizarea acestei metode se consumă aproximativ a zecea parte din cantităţile de reactiv necesare în cazul pipetării.

EXPORT: **METRIMPEX**

ÎNTREPRINDERE UNGARĂ DE COMERŢ EXTERIOR PENTRU PRODUSELE INDUSTRIEI DE INSTRUMENTE.
ADRESA POŞTALĂ: BUDAPESTA 62, CĂSUŢA POŞTALĂ 202, UNGARIA.
ADRESA TELEGRAFICĂ: INSTRUMENT BUDAPEST.

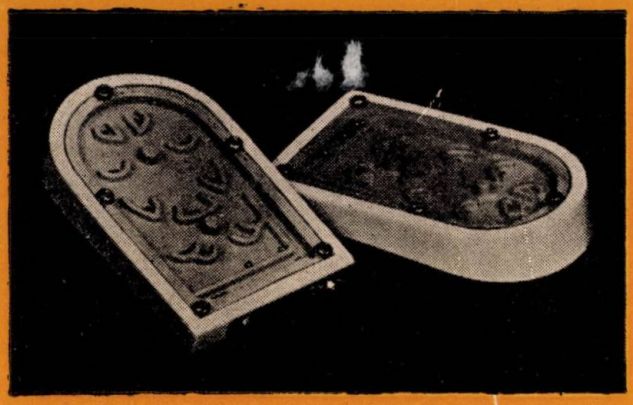
Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA — CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

C.T.C.

COMBINATUL CHIMIC



I. Articole din bachelită modificată cu cauciuc

1. Ambalaje pentru industria cosmetică

II. Din aminoplast

1. Capace şi buşoane pentru flacoane şi borcane
2. Ambalaje diferite

III. Din celuloid

1. Plăci de diferite grosimi şi culori sidefate

N o t a

Pentru producţia de serie, furnizorul execută proiectarea şi sculele necesare presării pieselor respective

FĂGĂRAŞ

Nomograma pentru calculul analizelor acidului clorosulfonic

Dr. O. Frehden

Formula de calcul :

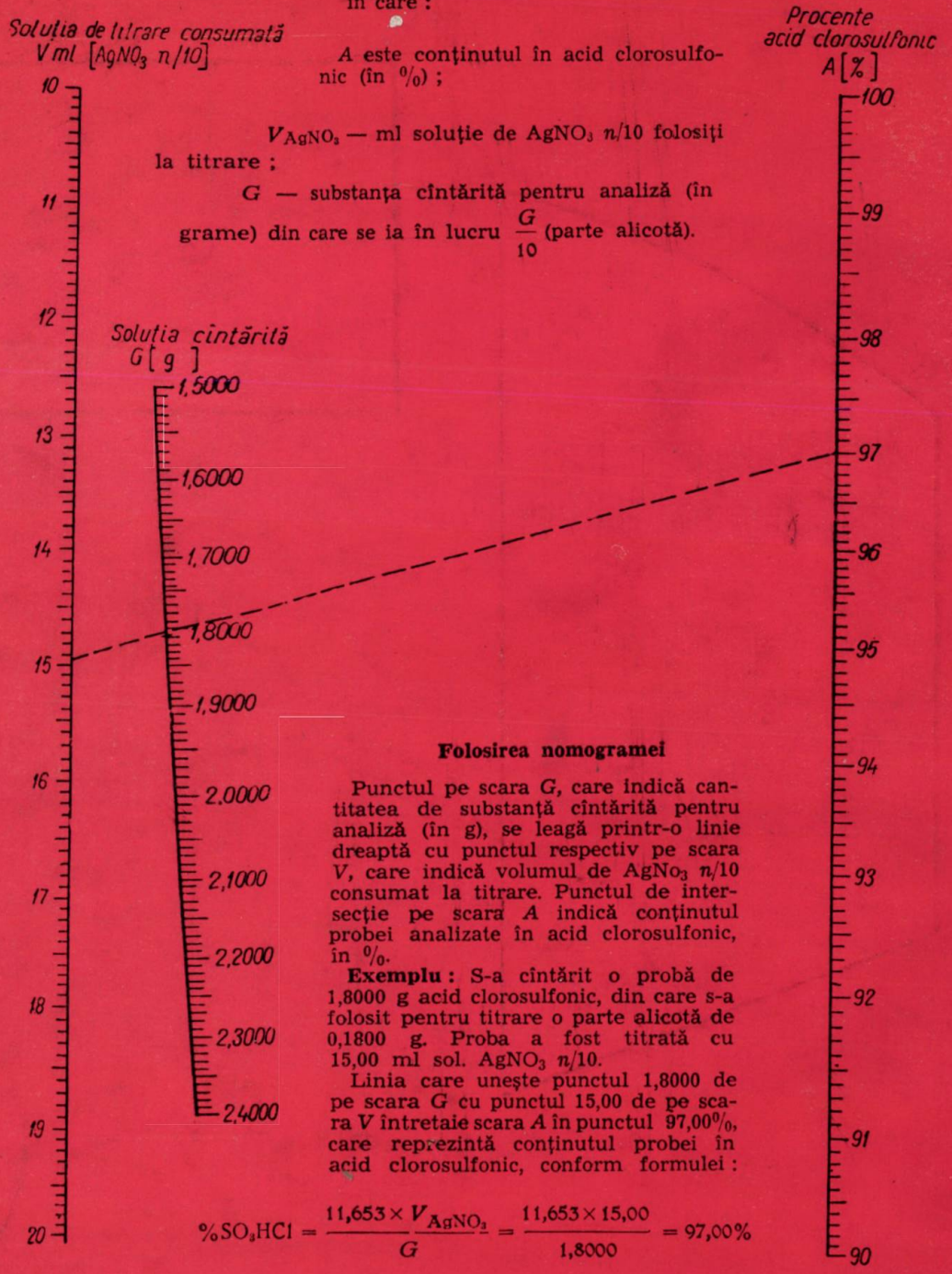
$$A\% = \frac{0{,}11653 \times V_{AgNO_3}}{G} \cdot \frac{1\,000}{100} \cdot 100 = \frac{11\,653 \times V_{AgNO_3}}{G}$$

în care :

A este conținutul în acid clorosulfonic (în %) ;

V_{AgNO_3} — ml soluție de $AgNO_3$ $n/10$ folosiți la titrare ;

G — substanța cîntărită pentru analiză (în grame) din care se ia în lucru $\frac{G}{10}$ (parte alicotă).



Folosirea nomogramei

Punctul pe scara G, care indică cantitatea de substanță cîntărită pentru analiză (în g), se leagă printr-o linie dreaptă cu punctul respectiv pe scara V, care indică volumul de $AgNO_3$ $n/10$ consumat la titrare. Punctul de intersecție pe scara A indică conținutul probei analizate în acid clorosulfonic, în %.

Exemplu : S-a cîntărit o probă de 1,8000 g acid clorosulfonic, din care s-a folosit pentru titrare o parte alicotă de 0,1800 g. Proba a fost titrată cu 15,00 ml sol. $AgNO_3$ $n/10$.

Linia care unește punctul 1,8000 de pe scara G cu punctul 15,00 de pe scara V întretaie scara A în punctul 97,00%, care reprezintă conținutul probei în acid clorosulfonic, conform formulei :

$$\%SO_3HCl = \frac{11{,}653 \times V_{AgNO_3}}{G} = \frac{11{,}653 \times 15{,}00}{1{,}8000} = 97{,}00\%$$

I. P. 3 c. 3464 — București

Lei 5